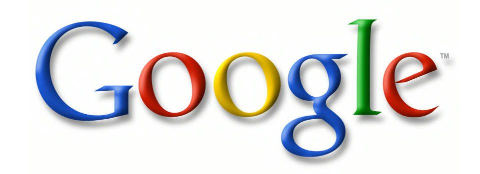



THE UNIVERSITY OF MICHIGAN
LIBRARIES
THE UNIVERSITY OF MICHIGAN
ARTES SCIENTIA VERITAS
1817

LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

CH. GERHARDT

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER FACULTÄT DER WISSENSCHAFTEN, LEHRER DER CHEMIE AN DER ECOLE DE PHARMACIE ZU STRASBURG ETC. ETC.

DEUTSCHE ORIGINALAUSGABE

VOM

VERFASSER BESORGT

UNTER MITWIRKUNG VON

PROF. Dr. RUDOLF WAGNER.

VIERTER BAND.

LEIPZIG

VERLAG VON OTTO WIGAND.

1857.

Zweite Abtheilung des dritten Theiles.

Körper, die noch nicht in Reihen gebracht werden konnten.

Basen.

§ 2104. Die Reihe der Basen und ihre Derivate sollen in nachstehender Ordnung beschrieben werden:

Die *Base des Schierlings* (Coniin).
Die *Basen der Harmalasamen* (Harmalin und Harmin).
Die *Basen des Opiums* (Morphium, Codeïn, Thebain, Papaverin, Narcotin, Narceïn).
Die *Basis des Pfeffers* (Piperin).
Die *Basen der Chinarinden* (Chinin, Cinchonin, Aricin und die isomeren Abänderungen).
Die *Basen der Strychnosarten* (Strychnin, Brucin, Igasurin).
Die *Base des Tabaks* (Nicotin).
Verschiedene weniger bekannte Basen.

Die Basis des Schierlings.

§ 2105. Coniin, auch Conicin oder Cicutin genannt, $C_{16} H_{15} N = N (C_{16} H_{14}) H$. — Diese Basis [1], zuerst von Giesecke darge-

---

1) Giesecke (1827), Archiv d. Pharm. v. Brandes XX. 97. — Geiger, Magazin f. Pharm. XXXV. u. XXXVI. — Boutron-Charlard und O. Henry, Ann. de Chim. et de Phys. LXI. 337. — Ortigosa, Ann. der Chem. und Pharm. XLII. 313. — Blyth, ibid. LXX. 73. — Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849. S. 373. — Kekule u. v. Planta, ibid. LXXXIX. 130.

stellt, findet sich im Zustande eines Salzes in allen Theilen des Schierlings (Conium maculatum, L.); in vorzugsweise grosser Menge in den nicht ganz reifen Früchten, in weit geringerer Menge dagegen in den Blättern.

Man erhält es, wenn man die zerquetschten Früchte des Schierlings mit durch etwas Aetzkali alkalisch gemachtem Wasser destillirt, so lange alkalische Dämpfe übergehen. Das Destillationsproduct enthält ausser dem Coniin ein neutrales flüchtiges Oel und viel Ammoniak. Man sättigt es mit verdünnter Schwefelsäure, nimmt das nicht mehr alkalische Oel, welches oben auf schwimmt, ab und dampft die wässerige Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Syrupdicke ab. Man erschöpft hierauf den Rückstand mit Aetherweingeist (1 Th. Aether und 2 Th. Alkohol von 90 Procent). Dieser löst das schwefelsaure Coniin auf unter Zurücklassung des schwefelsauren Ammoniaks im unlöslichen Zustand. Nach Abscheidung des letzteren, destillirt man die Auflösung im Wasserbad, um den Aether, sowie den grössten Theil des Alkohols wegzunehmen. Man verdünnt den Rückstand mit Wasser und verdampft abermals im Wasserbad, um die letzten Antheile des Alkohols auszutreiben. Man erhält so einen dicken Syrup, den man rasch im Chlorcalciumbad destillirt, nachdem man zuvor die Hälfte seines Gewichtes starke Aetzlauge zugesetzt hat. Man muss dabei wohl für die Abkühlung der Vorlage Sorge tragen. Man entwässert das concentrirte Destillat mittelst Chlorcalcium oder Aetzkali in Stücken und unterwirft es einer Rectification im Vacuum. Wenn man die Destillation nicht bei Luftabschluss vornimmt, so wird ein Theil des Coniins zerstört. Man verwahrt es in wohlverstopften Gläsern.

Um das Coniin aus Stengel und Blättern des Schierlings zu erhalten, welche vor der Blüthe gesammelt wurden, verfährt man ganz auf die angegebene Weise. Die Pflanze muss noch grün sein und eine gewisse Höhe erreicht haben. 3 Kilogramm frischer Früchte liefern ungefähr 30 Gramm Coniin; die ausgetrockneten Früchte die Hälfte weniger. 50 Kilogramm frischer Blätter geben kaum 4 Gramm Coniin (Geiger).

Nach Kekule und Planta ist das Coniin des Handels gewöhnlich eine Mischung von zwei oder mehreren homologen Substanzen: gewöhnlich besteht es aus Coniin und Methylconiin (§ 2109).

Die vorzüglichsten Eigenschaften, die man dem Coniin gewöhn-

lich zuschreibt[1]), bestehen in Folgendem: Es ist ein farbloses und durchsichtiges Oel von 0,878 specifischem Gewicht, von durchdringendem, scharfem und unangenehmem Geruch. Im reinen Zustande destillirt es bei Luftabschluss ohne Veränderung; sein Siedepunkt ist bei 212° (Ortigosa; bei 150°, Geiger; zwischen 168 und 171°, Blyth; bei 188, Christison). Es verändert sich rasch bei der Berührung mit Luft, indem es in eine braune harzige Substanz übergeht und wie es scheint, in Buttersäure.

Es ist wenig löslich in Wasser und merkwürdiger Weise leichter löslich in der Kälte als in der Wärme; der Alkohol mischt sich damit in jedem Verhältniss, wie auch der Aether, die ätherischen und fetten Oele. Seine Auflösung besitzt eine sehr entschiedene alkalische Reaction.

Es enthält

	Ortigosa.		*Blyth.*	$C_{16}H_{15}N$
Kohlenstoff	74,83	47,30	75,11	76,8
Wasserstoff	12,17	11,98	13,06	12,0
Stickstoff	»	»	»	11,2
				100,0.

Vorstehende Analysen wurden offenbar mit noch feuchtem Alkali vorgenommen.

Das Coniin erzeugt Niederschläge mit den Oxydulsalzen des Zinns und Quecksilbers und mit den Oxydsalzen des Eisens; es scheint selbst das Ammoniak aus seinen Verbindungen auszutreiben. Es fällt das salpetersaure Silberoxyd, aber der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf.

Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt es einen im Wasser wenig, sehr leicht dagegen in Alkohol und Aether löslichen Niederschlag.

Wenn man eine wässerige Lösung des Coniins mit schwefelsaurer Thonerde versetzt, so entstehen darin allmälig Oktaëder, welche organische Substanz einschliessen.

Trocknes salzsaures Gas ertheilt dem Coniin allmälig eine purpurrothe Färbung, die nach und nach in ein tiefes Indigblau übergeht. Concentrirte Schwefelsäure erhitzt sich damit und wird davon gefärbt. Salpetersäure wirkt heftig darauf ein und ertheilt ihm eine dunkel-

1) Kekule u. Planta glauben, dass Ortigosa das reinste Coniin in Händen gehabt habe, während die von Blyth untersuchte Substanz eine Mischung von Coniin und Methylconiin war.

rothe Farbe; bei der Destillation erhält man Buttersäure (Blyth). Ein Gemenge von Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali wandelt es gleichfalls in Buttersäure um.

Chlor und Brom wirken mit Heftigkeit auf das Coniin (§ 2107). Wenn man eine verdünnte alkoholische Jodlösung mit einer alkoholischen Coniinlösung vermischt, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher sich nachher wieder zur farblosen Flüssigkeit auflöst; die Verbindung ist in Wasser löslich und krystallisirbar.

Jodäthyl verwandelt das Coniin in jodwasserstoffsaures Aethylconiin (§ 2111). Cyanäthyl löst das Coniin unter Wärmeentwicklung mit unmittelbarer Bildung eines zusammengesetzten Harnstoffes, welcher sich durch Abkühlung in Masse abscheidet.

Das Coniin ist ausserordentlich giftig[1], auch schon in kleiner Gabe; sein Dampf wirkt sehr belästigend auf den Kopf.

§ 2106. Die *Salze des Coniins* sind im neutralen Zustande im Allgemeinen neutral, schwer krystallisirbar, löslich in Wasser und Alkohol, sowie in einem Gemenge von Alkohol und Aether, unlöslich in reinem Aether. Sie besitzen einen scharf bitteren Geschmack, ähnlich dem des Tabaks. Im trocknen Zustande sind sie ohne Geruch, aber in Auflösung besitzen sie in der Regel einen schwachen Geruch nach Coniin. Mehrere davon sind zerfliesslich. Sie verändern sich schnell beim Abdampfen an der Luft unter Bildung brauner harziger Materien.

Das *salzsaure Coniin* bildet dicke, farblose, durchsichtige Blätter, die rasch in feuchter Luft zerfliessen. An der Luft abgedampft, wird ihre Auflösung roth und dann dunkelblau.

Das *Quecksilberchlorid-Coniin*, $C_{16} H_{15} N, 4 HgCl$, erhalten durch Mischen einer Coniinlösung mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid, erscheint als citronengelber Niederschlag, unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in Alkohol.

Das *salzsaure Chlorplatin-Coniin*, $C_{16} H_{15} N, HCl, PtCl_2$ krystallisirt in vierseitigen Prismen, es ist in der Kälte wenig löslich in Aether, Alkohol und Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, der es in Krystallen absetzt. Es lässt sich im Wasserbad ohne Zer-

1) Vergl. über die giftige Wirkung des Coniins: Christison, Ann. der Chem. und Pharm. XVII. 348; XIX. 88.

setzung erhitzen, schmilzt aber einige Grade unter 100° unter Abscheidung von Coniin. Es enthält:

	Ortigosa.		Blyth.		Berechnet.
Kohlenstoff	28,7	28,8	29,87	29,56	28,9
Wasserstoff	5,0	5,0	5,39	4,92	4,8
Stickstoff	4,7	4,6	4,05	„	4,2
Platin	29,3	29,4	29,16	29,07	29,8.

Wenn man dieses Salz mit einem Ueberschuss von Platinchlorid erhitzt, so entwickelt es Kohlensäure und einen Geruch der Buttersäure. Bei der Destillation erhält man eine kleine Quantität Oel, welches sich bei der Abkühlung theilweise verdichtet; zugleich reducirt sich das Platin im metallischen Zustand. Der Rückstand zur Trockne verdampft und in kochendem Wasser aufgenommen, liefert eine Lösung, die beim Concentriren gelbe Oktaëder von Ammonium-Platinchlorid, purpurrothe Prismen von Ammonium-Platinchlorür und farblose seidenglänzende Nadeln einer eigenthümlichen Substanz absetzt. Sie scheint eine Säure zu sein, denn sie löst sich leicht in Kali und wird daraus durch Chlorwasserstoffsäure gefällt (Blyth).

Das *schwefelsaure Coniin* ist gummiartig und scheint nicht zu krystallisiren; beim Concentriren durch Abdampfen bräunt es sich und entwickelt einen Geruch nach Buttersäure.

Das *salpetersaure Coniin* ist zerfliesslich.

Das *essigsaure Coniin* scheint unkrystallisirbar zu sein.

Das *weinsaure Coniin* erhält man bei der Concentration als braune, extractartige Masse, aus der sich einige kleine Körner ausscheiden.

Gechlorte und gebromte Derivate des Coniins.

§ 2107. In Berührung mit gasförmigem Chlor entwickelt das Coniin dicke, weisse Dämpfe, deren Geruch an den der Citronen erinnert. Wenn man dabei auf Abkühlung bedacht ist, verdickt es sich allmälig und giebt schliesslich eine weisse, krystallinische, sehr flüchtige Masse, sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Lässt man das rohe Coniin mit einem Ueberschuss Brom zusammen über Schwefelsäure im Vacuum, so erhält man ein ganz schwarzes Product. Dieses in Wasser gelöst und gekocht mit Thierkohle giebt eine Lösung, welche im Vacuum verdunstet in langen farblosen

Prismen anschiesst, die sehr leicht löslich sind in Wasser und Alkohol, weniger in Aether, sie zerfliessen nicht. Sie schmelzen etwas unter 100°, indem sie einige Dämpfe von Coniin entwickeln, und ergaben bei der Analyse[1]: Kohlenstoff 48,52; Wasserstoff 8,92 (Blyth).

Nach Blyth krystallisirt das reine Coniin, welches bei 170 und 175° siedet, unmittelbar bei der Berührung mit Brom.

Methyl- und Aethyl-Derivate des Coniins.

§ 2108. Nach den Beobachtungen von Kekule und Planta[2], lässt sich das Coniin ableiten aus einem Atom Ammoniak, worin 2 Atome Wasserstoff durch die Gruppirung $C_{16}\,H_{14}$ vertreten sind; das dritte Atom Wasserstoff kann noch durch Aethyl oder seine Homologen vertreten werden:

Methyl-Coniin = $N\,(C_{16}\,H_{14})\,(C_2\,H_3)$
Aethyl-Coniin = $N\,(C_{16}\,H_{14})\,(C_4\,H_5)$.

Aus den genannten Alkalien kann man auch andere Verbindungen erhalten, die sich von Ammoniumhydrat ableiten lassen:

Aethyl-Methylconiinhydrat von Aethylmethyl-Conyl-Ammonium
$= N\,(C_{16}\,H_{14})\,(C_2\,H_3)\,(C_4\,H_5).\left.\begin{matrix}O\\HO\end{matrix}\right\}$.

Diäthyl-Coniinhydrat des Diäthyl-Conyl-Ammonium
$= N\,(C_{16}\,H_{14})\,(C_4\,H_5)_2.\left.\begin{matrix}O\\HO\end{matrix}\right\}$.

§ 2109. Methylconiin, $C_{18}\,H_{17}\,N = N\,(C_{16}\,H_{14})\,(C_2\,H_3)$. — Nach Kekule und Planta findet sich dieses Alkali häufig im Coniin des Handels. Es entsteht auch durch die Einwirkung der Wärme auf das Aethyl-Methylconiinhydrat.

Es ist ein farbloses Oel von einem Geruch ähnlich dem des Coniins, leichter als Wasser und in demselben wenig löslich, theilt ihm aber trotzdem eine sehr stark alkalische Reaction mit.

In Berührung mit Jodäthyl verwandelt es sich in Jodäthyl-Methylconiin.

§ 2110. Verbindungen des Aethyl-Methylconiins. — Wenn das Coniin des Handels Methylconiin enthält, giebt es mit Jodäthyl ausser syrupartigem, unkrystallisirbarem Jodwasserstoff-

1) Vielleicht hydrobromsaures Coniin oder Methylconiin.

2) Kekule u. v. Planta (1853) a. a. O.

Aethylconiin Krystalle von Jodäthyl-Methylconiin. Die Reaction tritt schon in der Kälte ein und geht in wenig Augenblicken von Statten, wenn man das Gemenge auf's Wasserbad setzt. Man löst das Product in Wasser und nach Entfernung des Ueberschusses von Jodäthyl setzt man Aetzkali zu. Es trennt sich dabei ein braunes Oel, welches sich allmälig in zwei Schichten trennt. Die obere Schicht, bestehend aus Aethylconiin, bleibt flüssig; die untere, bestehend aus Jodäthyl-Methylconiin, erstarrt allmälig in prächtigen Nadeln.

Um die letztere Substanz zu reinigen, wäscht man sie mit Aether, dem man ein wenig Alkohol zugesetzt hat.

Das Aethyl-Methylconiinhydrat erhält man in wässriger Auflösung durch Zersetzung der Jodverbindung mittelst frisch gefällten Silberoxyds. Die Lösung ist farblos und geruchlos, besitzt aber einen äusserst bittern Geschmack und eine stark alkalische Reaction in concentrirtem Zustand; es wirkt auf die Haut wie Aetzkali.

Man kann es zum Sieden erhitzen, ohne dass es sich zersetzt; der Luft ausgesetzt nimmt es bald Kohlensäure auf.

Concentrirt und der Destillation unterworfen, zerfällt es in Wasser, Methylconiin und ölbildendes Gas.

$$\underbrace{N\,(C_{16}\,H_{14})\,(C_2\,H_3)\,(C_4\,H_5)\,O,\,HO}_{\text{Aethyl-Methylconiinhydrat.}}$$

$$= 2\,HO + \underbrace{N\,(C_{16}\,H_{14})\,(C_2\,H_3)}_{\text{Methylconiin.}} + \underbrace{C_4\,H_4}_{\text{ölb. Gas.}}.$$

In einer zugeschmolzenen Röhre mit Jodäthyl erhitzt, verwandelt es sich in Aethylhydrat (Alkohol) und Jodäthyl-Methylconiin.

Das *chlor-, schwefelsaure, salpeter-, kohlen-, oxal- u. essigsaure Coniin* sind krystallisirbar, sehr leicht löslich in Wasser und meistens zerfliesslich.

Das *Jodconiin*, $N\,(C_{16}\,H_{14})\,(C_2\,H_3)\,(C_4\,H_5)\,J$ erhält man direct aus Jodäthyl und Methylconiin. Es bildet farblose Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Alkalien. Man kann es mit kaustischer Kalilauge kochen, ohne dass es sich zersetzt.

Das *chlorplatinsaure Coniin* wird beim Versetzen von Chlorwasserstoffconiin mit Platinchlorid als gelbes krystallinisches Pulver gefällt. Sind die Flüssigkeiten verdünnt, so setzt sich das Salz allmälig in schönen Oktaëdern ab. Es ist wenig löslich in kaltem

Wasser, leichter in kochendem, unlöslich in Alkohol und Aether. Es enthält

	Kekule u. Planta.			Berechnet.
Kohlenstoff	35,39	35,48	35,59	35,37
Wasserstoff	6,55	6,51	6,57	5,89
Platin	26,46	26,47	26,35	26,45.

Das *Chlorgoldconiin*, N $(C_{16}\ H_{14})\ (C_2\ H_3)\ (C_4\ H_5)$ Cl, Au Cl_3 fällt in Gestalt gelber Flocken nieder, welche rasch krystallinisch werden, wenn man zu einer Auflösung des Chlorwasserstoffconiins Goldchlorid fügt Wenn man Wärme dabei anwendet, fällt das Salz beim Erkalten in feinen Nadeln heraus. Das trockne Salz schmilzt schon unter 100°.

Das *Chlorquecksilberconiin*, N $(C_{16}\ H_{14})\ (C_2\ H_3)\ (C_4\ H_5)$ Cl, 6 HgCl, entsteht als weisser krystallinischer Niederschlag, ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wenn man das Salz mit Wasser erhitzt, schmilzt und löst es sich; die Lösung setzt in der Ruhe ein andres Salz von nur 5 HgCl Gehalt ab.

§ 2111. Aethylconiin, $C_{20}\ H_{19}$ N = N $(C_{16}\ H_{14})\ (C_4\ H_5)$. — Man erhitzt in einer zugeschmolznen Röhre über der Lampe ein Gemenge von Coniin und Jodäthyl eine halbe Stunde im Wasserbad, löst das Product in Wasser, entfernt den Ueberschuss des Jodäthyls durch Decantiren und erhitzt die Lösung gelinde und scheidet durch Aetzkali das Aethylconiin, welches man hierauf in einem Strom von Wasserstoffgas rectificirt, nachdem man es über Stücke von Chlorcalcium und festem Kali getrocknet hat.

Das Aethylconiin bildet ein fast farbloses, stark lichtbrechendes Oel, leichter als Wasser, von sehr starkem Geruch, ähnlich dem des Coniins. Es ist wenig löslich in Wasser. Es löst sich leicht in Säuren unter Wärmeentwicklung.

Durch Behandlung mit Jodäthyl bildet das Aethylconiin Joddiäthylconiin.

Das *Chlorwasserstoff-Aethylconiin* erhält man in der Form eines Breies, welcher aus mikroskopischen, leicht zerfliesslichen Krystallen besteht, wenn man das Aethylconiin stark ausgetrocknet im Vacuum der Einwirkung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure überlässt.

Das *Chlorplatin-Aethylconiin*, $C_{20}\ H_{19}$ N, HCl, $PtCl_2$ fällt weder aus wässrigen, noch alkoholischen Lösungen des Platinchlorids nieder, obgleich es, einmal gebildet, sehr wenig löslich in Alkohol ist. Man

erhält es aber in kleiner Menge in Gestalt eines gelben krystallinischen Pulvers durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether. Besser erhält man es, wenn man das alkoholische Gemenge über Schwefelsäure stehen lässt und den Rückstand mit Aetherweingeist wäscht. Es enthält:

	Kekule u. Planta.			Berechnet.
Kohlenstoff	33,16	,,	,,	33,41
Wasserstoff	5,83	,,	,,	5,57
Platin	27,49	27,63	27,89	27,47.

Das *Chlorgold-Aethylconiin* gewinnt man in Gestalt eines gelbröthlichen Oeles, welches krystallinisch wird auf Zusatz von Chlorgold zu der Lösung des Chlorwasserstoff-Aethylconiins. Es scheidet sich aus einer siedenden verdünnten Lösung in schönen gelben Krystallen ab.

Das *Chlorquecksilber-Aethylconiin* erhält man als weissen, harzigen, zusammenklebenden Niederschlag durch Versetzen von Chlorwasserstoff-Aethylconiin mit Quecksilberchlorid. Dieser Niederschlag schmilzt in siedendem Wasser; bei Anwendung verdünnter Lösungen erhält man es in rhomboidischen Tafeln.

Das *Bromwasserstoff-Aethylconiin* ist nicht krystallisirbar und wird erhalten durch die Einwirkung des Bromäthyls auf Coniin.

Das *Jodwasserstoff-Aethylconiin* erhält man durch die Einwirkung von Jodäthyl auf Coniin in der Form eines nicht krystallisirbaren Syrups.

§ 2112. Verbindungen des Diäthyl-Coniins. Das Aethylconiin wird schon in der Kälte durch Jodäthyl heftig angegriffen; nach Verlauf von zwölf Stunden Ruhe hat sich das Gemenge in eine krystallisirte Masse von Jod-Diäthylconiin umgewandelt.

Das *Diäthylconiinhydrat* erhält man durch Zersetzung der obigen Verbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd, seine wässrige Lösung ist sehr bitter, stark alkalisch, aber geruchlos.

Das *Chlorplatin-Diäthylconiin*, N $(C_{16} H_{14}) (C_4 H_5)_2$ Cl, Pt Cl_2 wird nicht bei Zusatz von Platinchlorid zu Chlorwasserstoff-Aethylconiin abgeschieden, selbst bei starker Concentration der Lösungen; wenn man dagegen das Gemenge mit Vorsicht im Wasserbad abdampft, erhält man ein krystallinisches Salz, welches man mit Alkohol abwäscht. Dasselbe enthält:

	Kekule und Planta.				Berechnet.
Kohlenstoff	36,93	,,	,,	,,	37,19
Wasserstoff	6,66	,,	,,	,,	6,20
Platin	25,50	25,57	25,52	25,65	25,49.

Das *Chlorgold-Diäthylconiin* bildet einen gelben, halbflüssigen Niederschlag, der sich in der Wärme auflöst und sich durch Abkühlung ablagert in Gestalt krystallinischer Tropfen.

Das *Chlorquecksilber-Diäthylconiin* ist ein flockiger Niederschlag, welcher entsteht beim Mischen von Quecksilberchlorid mit Chlorwasserstoff-Diäthylconiin. Der Niederschlag schmilzt in der Wärme und setzt sich mit der Zeit in Form von mikroskopischen Krystallen ab aus der durch Aufkochen erhaltenen Lösung.

Das *Jod-Diäthylconiin* bildet kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether.

Basen der Harmalasamen.

§ 2113. Die Samen der Steppenraute (*Peganum Harmala*), einer zur Familie der Rutaceen gehörigen Pflanze, enthalten, wahrscheinlich als Phosphate, zwei organische Basen, welche die Namen Harmalin und Harmin erhielten. Sie finden sich im Auszug, den man erhält durch Behandeln der gepulverten Samen mit durch Schwefel- oder Essigsäure angesäuertem Wasser. Man setzt zu dem Extract eine Auflösung von Kochsalz; die salzsauren Salze der Basen sind unauflöslich in dieser Lösung und fallen sogleich gemengt mit einer gewissen Quantität einer färbenden Substanz nieder. Man sammelt den Niederschlag auf einen Filter und wäscht ihn mit Kochsalz bis zur Entfernung aller Mutterlauge. Man löst nachher den Niederschlag in reinem Wasser zur Entfernung eines Theils der färbenden Substanz. Die Flüssigkeit, behandelt mit Thierkohle, giebt eine Auflösung, woraus Ammoniak in der Wärme (bei 50 oder 60°) die Basen in reinem Zustand niederschlägt. Man setzt das Ammoniak nur allmälig zu: das Harmin fällt fast vollständig zuerst nieder, bevor sich das Harmalin niederschlägt. Man erkennt es unter dem Mikroskop, wenn der Niederschlag anfängt, mit Harmalin gemengt zu sein: und in der That bildet das Harmin im Zustand der Reinheit Nadeln, die mittelst hinreichend starker Vergrösserung leicht vom Harmalin zu unterscheiden sind, welches in Blättchen erscheint. Wenn alles Harmin

gefällt ist, filtrirt man die Flüssigkeit warm und schlägt hierauf das Harmalin mit einem Ueberschuss von Ammoniak nieder.

Statt Kochsalz kann man auch Natronsalpeter zur Präcipitation nehmen, indem die Nitrate dieser Basen noch weniger löslich sind als ihre salzsauren Salze. Da indessen die freigewordene Salpetersäure leicht auf die Basen einwirken könnte, so muss man bei Anwendung von Natronsalpeter darauf bedacht sein, bei der Extraction der Samen einen Ueberschuss der Schwefelsäure zu vermeiden.

Sie geben im Ganzen ungefähr 4 Proc. der Basen, wovon $^1/_3$ das Harmin und $^2/_3$ das Harmalin bildet.

Diese beiden Alkalien weichen in der Zusammensetzung nur darin ab, dass das Harmalin zwei Atome Wasserstoff mehr enthält als das Harmin:

Harmalin $C_{26}\ H_{14}\ N_2\ O_2$
Harmin $C_{26}\ H_{12}\ N_2\ O_2$.

Das Harmalin kann durch Oxydationsmittel in Harmin umgewandelt werden.

§ 2114. Harmalin $C_{26}\ H_{14}\ N_2\ O_2$. — Im Zustande der Reinheit ist diese Basis völlig ungefärbt; indessen erhält man sie meistens mit einem Stich ins Gelbe oder Braune. Um es zu reinigen, rührt man es in Wasser und fügt tropfenweise Salzsäure hinzu, um es in grösserer Menge zu lösen; man filtrirt sodann: die färbende Substanz bleibt mit dem nicht gelösten Theil der Basis zurück. Man verdünnt die Auflösung mit einer hinreichenden Menge Wasser und fällt mit salpetersaurem Natron, Kochsalz oder Salzsäure; man filtrirt abermals, und nachdem man die Substanz mit einer verdünnten Lösung des Fällungsmittels gewaschen hat, löst man sie in lauwarmem Wasser. Man behandelt die Flüssigkeit mit Thierkohle, bis sie eine schwefelgelbe Farbe hat, und fällt hierauf mit einem Ueberschuss von Aetzkali.

Das Harmalin, krystallisirt[1]) aus Alkohol, erscheint in Oktaëdern von rhombischer Basis P, modificirt durch die Flächen $\infty\ \breve{P}\ \infty$, $\infty\ \bar{P}\ \infty$, und $\bar{P}\ \infty$. Verhältniss der senkrechten zu den zwei Horizontalaxen: 1 : 1,804 : 1,415. Winkel der Endkanten in P = 116° 34′ und 131° 18′; der der Seitenkanten = 83° 54′.

---

1) Nordenskiueld, Bullet. de l'Acad. de St. Pétersb. VI. 58.

Das Harmalin färbt den Speichel gelb. Es ist wenig löslich in Wasser und Aether, ziemlich löslich in kaltem Alkohol. Siedender Alkohol löst es in grosser Menge.

Es hat bei der Analyse erge en:

	Varrentrapp u. Will.		*Fritzsche.*			*Fritzsche*[1].		$C_{26}H_{14}N_2O_2$
Kohlenstoff	73,3	72,9	73,8	73,3	73,5	72,90	72,83	72,93
Wasserstoff	6.8	6,8	6,6	6,5	6,6	6,51	6,43	6,52
Stickstoff	13,6	13,3	,,	,,	,,	,,	,,	13,08
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	7,47
								100,00.

Das Harmalin schmilzt in der Wärme unter Verkohlung und Verbreitung weisser Dämpfe. Erhitzt in einer Glasröhre liefert es ein weisses, pulvriges Sublimat.

Unter dem Einfluss oxydirender Substanzen bedeckt sich Harmalin mit einer rothen, färbenden Substanz, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Das Harmalaroth[2]), welches in der Färberei Anwendung gefunden, erhält man unmittelbar aus den Harmalasamen, durch eine eigenthümliche Behandlung.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Harmalin in eine eigenthümliche Basis. (§ 2118.)

§ 2115. Die Salze des Harmalins sind gelb, im Allgemeinen sehr löslich und krystallisirbar.

Das *chlorwasserstoffsaure Harmalin*, $C_{26}H_{14}N_2O_2$, HCl, + 4 Aq. bildet lange gelbe nadelförmige Prismen, welche 12,3 Proc. Krystallwasser enthalten. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol.

Das *chlorplatinsaure Harmalin*, $C_{26}H_{14}N_2O_2$, HCl, $PtCl_2$ ist ein gelber Niederschlag, welcher enthält:

	Fritzsche.				*Will u. Varrentrapp.*	Berechnet.
Platin	23,39	23,45	23,19	23,07	24,5	23,5.

Das *Chlorquecksilber-Harmalin* ist krystallinisch und wenig löslich.

1) Letzte Analysen.

2) Schlumberger und Dolfuss (Journ. f. prakt. Chem. XXX. 1), welche einige Versuche über die färbenden Eigenschaften des Harmalaroths angestellt haben, erhielten keine günstigen Resultate.

Das *Bromwasserstoff-Harmalin* erscheint in Krystallen, welche viel Aehnlichkeit mit denen des Chlorwasserstoff-Harmalins haben.

Das *Schwefelwasserstoff-Harmalin* erhält man in prismatischen Krystallen, wenn man mit Schwefelwasserstoff gesättigte Schwefelammoniumlösung zu einer Auflösung von essigsaurem Harmalin setzt. Es zersetzt sich bei Zutritt der Luft und zum Theil bei der Auflösung in Wasser.

Das *schwefligsaure Harmalin* bleibt beim Abdampfen als gelber Firniss zurück.

Das *schwefelsaure Harmalin* bildet beim Verdunsten im Vacuum eine strahlige Masse; bei Ueberschuss von Schwefelsäure erhält man sehr leicht lösliche Nadeln, die ein saures Salz zu bilden scheinen.

Das *salpetersaure Harmalin* krystallisirt leicht in Nadeln und ist wenig löslich in kaltem Wasser.

Das *phosphorsaure Harmalin* erscheint gleichfalls in Nadeln.

Das *neutrale chromsaure Harmalin* ist ein krystallisirbares Salz und wenig auflöslich. Wenn man eine verdünnte Lösung des Harmalins mit einer solchen von neutralem chromsaurem Kali mischt, entsteht in der Wärme oder bei Anwendung des chromsauren Salzes in Ueberschuss ein Niederschlag von freiem Harmalin. Wenn man essigsaure Harmalinlösung tropfenweise zu einer kalt gesättigten Lösung des Chromkali setzt, entsteht sofort gleichfalls ein Niederschlag von Harmalin; wenn man aber filtrirt und nochmals essigsaure Harmalinlösung zur abfiltrirten Flüssigkeit setzt; so lagert sic hnach einiger Zeit ein hellgelber Niederschlag von neutralem chromsaurem Harmalin ab. Wenn man das chromsaure Salz in Substanz in eine concentrirte Auflösung von essigsaurem Harmalin bringt, so trübt sich die Flüssigkeit vorübergehend; vollkommen gesättigt mit Chromsalz, setzt sie eine gelbe, dichte Masse ab. Man löst sie in Wasser, nachdem man die Mutterlauge davon abgegossen hat; die wässrige Lösung lagert nach einiger Zeit abgeplattete Nadeln von neutralem chromsaurem Harmalin ab, gemengt mit Krystallen von freiem Harmalin.

Das *zweifach chromsaure Harmalin* besteht aus $C_{26}H_{14}N_2O_2$, HO, $2\ CrO_3$. Die verdünnten Auflösungen des Harmalins fallen unmittelbar auf Zusatz von zweifach chromsaurem Kali in Form von ölartigen Tropfen von pomeranzengelber Farbe nieder, die nach einiger Zeit krystallinisch werden. Auf 120° erhitzt, zersetzt sich das Salz

rasch unter Bildung eines Sublimats von Harmin und eines dunkeln chromhaltigen Rückstandes.

Das *zweifach kohlensaure Harmalin* kann man darstellen, indem man eine Auflösung des essigsauren Harmalins mit concentrirter Lösung von zweifach kohlensaurem Kali mischt. Es ist ein aus feinen, wenig beständigen Nadeln bestehender Niederschlag. Die kohlensauren Neutralsalze der Alkalien fällen die Harmalinsalze nicht, oder geben nur Niederschläge von freiem Harmalin.

Das *neutrale oxalsaure Harmalin* erhält man in Nadeln, wenn Oxalsäure mit einem Ueberschuss von Harmalin zum Kochen erhitzt wird. Das saure Salz krystallisirt gleichfalls in Nadeln und entsteht mit überschüssiger Oxalsäure.

Das *Cyanwasserstoff-Harmalin* bildet eine eigene Basis (s. § 2123 Hydrocyan-Harmalin).

Das *Ferrocyanwasserstoff-Harmalin* entsteht als ziegelrothes krystallinisches Pulver, wenn man eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Harmalin mit einer Lösung von Ferrocyankalium in der Wärme versetzt.

Das *Ferridcyanwasserstoff-Harmalin* erscheint gleichfalls in langen, dunkelbraun grünlichen Prismen.

Das *Schwefelcyanwasserstoff-Harmalin* bildet seidenglänzende Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem.

Das *essigsaure Harmalin* erhält man als syrupartige Masse, die nach einiger Zeit krystallinisch wird, wenn man die Auflösung des Harmalins in Essigsäure der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es verliert Essigsäure beim Erwärmen.

§ 2116. *Harmin*, $C_{26}\ H_{12}\ N_2\ O_2$. — Man kann diese Basis unmittelbar aus den Harmalasamen ausziehen, erhält es übrigens auch als Umsetzungsproduct aus dem Harmalin. Wenn man das zweifach chromsaure Harmalin über 120° erhitzt, zersetzt sich dasselbe plötzlich mit Wärmeentwicklung und Bildung von Harmin, wovon sich ein Theil verflüchtigt, aber sich sogleich wieder an den Wänden des Gefässes in Krystallen verdichtet.

Ein vortheilhafteres Verfahren besteht darin, das Harmalin mit einer Mischung von gleichen Theilen Salzsäure und Alkohol zu erhitzen, dem man ein wenig Salpetersäure zugesetzt hat. Wenn das

Aufwallen beginnt, ist die Umwandlung des Harmalins in Harmin bald beendet, und beim Abkühlen der Flüssigkeit setzt sich Chlorwasserstoff-Harmin reichlich in feinen Nadeln ab.

Das Harmin erscheint in rhomboidischen Prismen von 124° 18′ und 55° 42′. Es ist fast unlöslich in Wasser und sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Es ist eine schwächere Basis als das Harmalin; doch ist es noch stark genug, das Ammoniak aus seinen Salzen bei Kochtemperatur auszutreiben. Es hat bei der Analyse geliefert:

	Fritzsche.					$C_{26} H_{12} N_2 O_2$.
Kohlenstoff	74,38	73,89	73,95	73,73	73,78	73,62
Wasserstoff	5,53	5,32	5,62	5,62	5,62	5,64
Stickstoff	13,02	,,	,,	,,	,,	13,20
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	7,54
						100,00.

Man sieht aus diesen Analysen, dass das Harmin zwei Atome Wasserstoff weniger enthält als das Harmalin.

§ 2117. Die *Salze des Harmins* sind ungefärbt; ihre Auflösungen haben im Zustande der Concentration eine gelbliche Farbe, in verdünntem Zustande dagegen eine bläuliche.

Das *chlorwasserstoffsaure Harmin*, $C_{26} H_{12} N_2 O_2$, HCl + 4 Aq., bildet Nadeln von 12,38 Proc. Krystallwasser, die es vollständig durch Austrocknen bei 100° verliert. Alkohol scheidet es in wasserfreiem Zustand ab.

Das *chlorplatinsaure Harmin*, $C_{26} H_{12} N_2 O_2$, HCl, $PtCl_2$ erhält man durch Mischen des Chlorwasserstoffsalzes mit einer Auflösung von Platinchlorid; es ist ein flockiger Niederschlag, den die Wärme krystallinisch macht. Es enthält:

	Fritzsche.	Berechnet.
Kohlenstoff	37,90	37,1
Wasserstoff	3,17	3,1
Platin	23,25	23,5.

Das *chlorquecksilbersaure Harmin* setzt sich in Form eines Gerinnsels ab; wenn man in der Wärme arbeitet, ist der Niederschlag krystallinisch.

Das *bromwasserstoff- u. jodwasserstoffsaure Harmin* gleichen der chlorwasserstoffsauren Verbindung.

Das *schwefelwasserstoffsaure Harmin* scheint sich nicht darstellen zu lassen; das Schwefelwasserstoff-Ammonium fällt, wenn es in eine Lösung von Harmin gegossen wird, lediglich freies Harmin.

Das *neutrale schwefelsaure Harmin*, $2 C_{26} H_{12} N_2 O_2$, $S_2 O_6$, $2 HO + 4$ Aq. erhält man durch Digestion von überschüssigem Harmin mit verdünnter Schwefelsäure. Das Salz scheidet sich beim Abdampfen in concentrisch gruppirten Nadeln ab. Die Krystalle enthalten 6,57 Proc. Krystallwasser.

Das *zweifach schwefelsaure Harmin*, $C_{26} H_{12} N_2 O_2$, $S_2 O_6$, 2 HO erhält man, wenn man Harmin in siedendem Alkohol auflöst, dem man überschüssige Schwefelsäure zugesetzt hat, und das Gemenge sich selbst überlässt. Es scheidet sich dann in Krystallen ab, die grosse Aehnlichkeit mit denen des Neutralsalzes haben, aber sie enthalten kein Krystallwasser.

Das *salpetersaure Harmin* krystallisirt leicht in farblosen Nadeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser, zumal bei einem Gehalt von Salpetersäure.

Das *neutrale chromsaure Harmin* lässt sich nur schwer in reinem Zustande darstellen. Wenn man die concentrirten Lösungen von neutralem chromsaurem Kali und chlorwasserstoffsaurem Harmin zusammenbringt, scheidet sich sogleich eine gelbe dicke Masse aus, die nach längerer Zeit fest wird; sie scheint ein Gemenge von freiem Harmin und chromsaurem Harmin zu sein.

Das *zweifach chromsaure Harmin*, $C_{26} H_{12} N_2 O_2$, $2 Cr O_3$, HO entsteht jeder Zeit, wenn man eine saure Lösung des Harmins mit einem löslichen chromsauren Salz mischt. Es verhält sich wie das chromsaure Harmalin und zersetzt sich in der Wärme unter Bildung einer eigenthümlichen Basis.

Das *kohlensaure Harmin* ist noch nicht dargestellt worden.

Die kohlensauren Alkalien fällen reines Harmin aus den Salzen dieser Base.

Das *neutrale oxalsaure Harmin* ist ein krystallinischer, wenig löslicher Niederschlag, den man erhält, wenn man frisch gefälltes Harmin in eine siedende Lösung dieser Basis in Oxalsäure trägt.

Das *zweifach oxalsaure Harmin*, $C_{26} H_{12} N_2 O_2$, $C_4 O_6$, 2 HO $+ 2$ Aq., krystallisirt aus der Mutterlauge des vorhergehenden in büschelförmig gruppirten Nadeln. Diese Krystalle enthalten 5,67 Proc. Krystallwasser, welches sie beim Austrocknen bei 110° verlieren.

Das *cyanwasserstoffsaure Harmin* scheint nicht in freiem Zustande zu existiren.

Das *ferrocyanwasserstoffsaure Harmin* scheidet sich als hellgelber, krystallinischer, wenig löslicher Niederschlag ab, wenn man die mässig erwärmten Lösungen von Ferrocyankalium und eines Harminsalzes mischt; nimmt man die Flüssigkeiten siedend, so setzt sich das Salz in orangegelben Krystallen ab.

Das *ferridcyanwasserstoffsaure Harmin* scheidet sich als blassgelber Niederschlag ab.

Das *schwefelcyanwasserstoffsaure Harmin* schlägt sich in verfilzten in kaltem Wasser ziemlich wenig löslichen Nadeln nieder, wenn man die verdünnten Lösungen des chlorwasserstoffsauren Harmins und des Schwefelcyankaliums zusammenfügt.

Das *essigsaure Harmin* erhält man in krystallinischem Zustand durch freiwillige Verdunstung einer Lösung von Harmin in Essigsäure; es verliert in der Wärme Essigsäure.

Nitroderivate des Harmalins und Harmins.

§ 2118. Das Nitroharmalin [1]) oder Chrysoharmin, $C_{26} H_{13} (NO_4) N_2 O_2$ stellt Harmalin dar, worin ein Atom Wasserstoff durch sein Aequivalent Nitryl vertreten ist. Um es darzustellen, zertheilt man 1 Th. Harmalin in 6 bis 8 Th. Alkohol von 80 Procent, setzt 2 Theile concentrirter Schwefelsäure hinzu und wenn die Auflösung erfolgt ist, 2 Th. mässig verdünnter Salpetersäure. Man bringt das Gemenge auf's Wasserbad: es entwickelt sich sogleich eine sehr lebhafte Einwirkung und die Umwandlung tritt alsbald ein. Man kühlt hierauf das Gemenge ab, um secundäre Zersetzungen zu verhüten; es setzt sich so ein gelbes krystallinisches Pulver von schwefelsaurem Nitroharmalin ab. Nachdem man das Salz mit mit Schwefelsäure angesäuertem Weingeist gewaschen hat, löst man es in heissem Wasser auf und fällt es mit verdünntem Kali oder Ammoniak. Wenn das auf diese Weise erhaltene Nitroharmalin unzersetztes Harmalin oder Harmin enthält, so entfernt man es mittelst schwefliger Säure, welche mit dem Nitroharmalin ein wenig lösliches, mit den andern zwei Basen aber sehr leicht lösliche Salze bildet.

Ein anderes Verfahren besteht darin, 1 Th. Harmalin in 2 Th.

1) Fritzsche (1848), a. a. O.

Wasser einzurühren, eine hinreichende Menge Essigsäure hinzuzufügen, um die Basis zu lösen und die Lösung in einem dünnen Strahl in 24 Th. kochender Salpetersäure von 1,12 spec. Gew. einzutragen. Wenn die ganze Masse in die saure Flüssigkeit eingetragen ist und die Entwicklung rother Dämpfe aufgehört hat, kühlt man das Gemenge so rasch als möglich ab und setzt einen Ueberschuss von Mineralkali zu. Das Nitroharmalin fällt nieder, während die harzige Substanz, die zugleich entsteht, gelöst bleibt. Man wäscht den Niederschlag, löst ihn in verdünnter Essigsäure, filtrirt die Flüssigkeit und setzt Chlornatrium zu, welches chlorwasserstoffsaures Nitroharmalin fällt. Man wäscht diesen Niederschlag mit gesättigter Kochsalzlösung, löst ihn in lauwarmem Wasser und fällt die Lösung durch ein Alkali. Wenn man die Wirkung der Salpetersäure auf das Harmalin zu lange unterhält, oder zu concentrirte Salpetersäure anwendet, geht die Einwirkung zu weit und man erhält Nitroharmin.

Das *Nitroharmalin* fällt als orangegelbes Pulver nieder, welches aus mikroskopischen Prismen besteht. Aus seiner alkoholischen Lösung erhält man es in grösseren Krystallen. Es ist wenig auflöslich in kaltem Wasser, doch ertheilt es ihm eine gelbe Färbung. Es ist löslicher in Alkohol als das Harmalin und Harmin; es ist wenig löslich in kaltem Aether, leichter in warmem. Es löst sich auch theilweise in den alkalischen Flüssigkeiten, womit man es fällt. Die fetten und ätherischen Oele lösen es gleichfalls. Steinöl löst es in der Wärme und scheidet beim Erkalten, ausser dem Nitroharmalin, hellgelbe Nadeln ab, welche Steinöl (5 bis 6 Proc.) (chemisch gebunden?) zu enthalten scheinen.

Es hat bei der Analyse geliefert:

	Fritzsche.					Berechnet.
Kohlenstoff	60,37	61,84	61,02	60,13	60,31	60,27
Wasserstoff	5,01	5,22	5,19	4,94	4,91	5,01
Stickstoff	14,61	14,95	16,24	,,	,,	16,21
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	18,51
						100,00.

Beim Erhitzen auf ungefähr 120° schmilzt das Nitroharmalin zur braunen harzigen Masse, die beim Erkalten wieder fest wird.

Das Nitroharmalin zersetzt in der Wärme die Ammoniaksalze unter Entwicklung von Ammoniak.

Durch Salpetersäure wird es in Nitroharmin verwandelt.

Das *salpetersaure Silber-Nitroharmalin*, $C_{26} H_{12} Ag (NO_4) N_2 O_2 + 2 Aq.$ (?) schlägt sich in Gestalt gallertartiger Flocken von röthlichgelber Farbe nieder, wenn man ein Gemenge von ammoniakalischem Silbernitrat mit einer völlig neutralen Lösung von salpetersaurem Nitroharmalin mischt. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol. Säuren und Ammoniak zersetzen es schon in der Kälte. Es hat bei der Analyse 30 Proc. Silberoxyd ergeben (nach der Rechnung 30,2 Proc.).

§ 2119. Die *Salze des Nitroharmalins* sind alle gelb gefärbt.

Das *chlorwasserstoffsaure Nitroharmalin*, $C_{26} H_{13} (NO_4) N_2 O_2, HCl$ krystallisirt in kleinen Prismen; man erhält es, indem man die Basis mit Alkohol anrührt und mit Salzsäure aufkocht. Es wird aus seiner wässrigen Lösung durch überschüssige Salzsäure und Kochsalz gefällt.

Das *chlorplatinsaure Nitroharmalin*, $C_{26} H_{13} (NO_4) N_2 O_2, HCl, PtCl_2$ setzt sich in Gestalt eines hellgelben Niederschlags ab, der sich zuletzt in mikroskopische Krystalle umwandelt, wenn man das chlorwasserstoffsaure Salz des Nitroharmalins mit Platinchlorid mischt. Es enthält:

	Fritzsche.		Berechnet.
Kohlenstoff	34,38	34,04	33,4
Wasserstoff	3,04	3,12	3,0
Platin	21,09	,,	21,2.

Das *chlorquecksilbersaure Nitroharmalin* ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag.

Das *bromwasserstoff- u. jodwasserstoffsaure Nitroharmalin* ist der chlorwasserstoffsauren Verbindung ähnlich.

Das *schwefelsaure Nitroharmalin* fällt aus einer Auflösung von frisch gefälltem Nitroharmalin in schwefliger Säure nieder als ein in kaltem Wasser sehr wenig lösliches Pulver, besonders bei Sättigung mit schwefliger Säure.

Das *neutrale schwefelsaure Nitroharmalin* fällt allmälig in krystallinischem Zustand nieder, wenn man eine Auflösung von neutralem essigsaurem Nitroharmalin mit schwefelsaurem Ammoniak sättigt. Man kann es auch erhalten, wenn man einen Ueberschuss

von Nitroharmalin mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und die Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Das *zweifach schwefelsaure Nitroharmalin*, $C_{26} H_{13} (NO_4) N_2 O_2, S_2 O_6, 2 HO$ entsteht, wenn man das Nitroharmalin in der Wärme in überschüssiger, mit Alkohol versetzter Schwefelsäure auflöst, oder, wenn man es in concentrirter Schwefelsäure löst und die braune Auflösung tropfenweise in kaltes Wasser trägt. Es ist ein hellgelbes, krystallinisches, in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver.

Das *salpetersaure Nitroharmalin* krystallisirt in gelben Nadeln, und ist, besonders bei freier Salpetersäure, wenig löslich in Wasser.

Eine Verbindung von *salpetersaurem Silber mit salpetersaurem Nitroharmalin* erhält man durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitroharmalin mit Silbernitrat, es fällt in hellgelben, voluminösen Flocken nieder, welche aus verfilzten Nadeln bestehen. In der Regel ist der Niederschlag mit orangegelben Körnern gemengt.

Das *zweifach chromsaure Nitroharmalin* sondert sich in öligen Tropfen aus, wenn man eine Nitroharmalinlösung mit Chromsäure oder zweifach chromsaurem Kali versetzt. Kaltes Wasser und Alkohol haben wenig Einwirkung auf dieses Salz, aber es löst sich darin ohne Veränderung bei Kochtemperatur und scheidet sich beim Abkühlen wieder ab.

Das *kohlensaure Nitroharmalin* kann man nur in Auflösung erhalten, wenn man Nitroharmalin mit mit Kohlensäure gesättigtem Wasser digerirt. Das zweifach kohlensaure Kali bildet in der Kälte in den Auflösungen des Nitroharmalins einen krystallinischen Niederschlag, der grossentheils aus freiem Nitroharmalin mit wenig kohlensaurem zu bestehen scheint.

Das *oxalsaure Nitroharmalin* ist krystallisirbar. Das Nitroharmalin ist sehr leicht löslich in Oxalsäure, und ein Ueberschuss der Säure fällt die Lösung nicht. Beim Abdampfen scheidet sich das Salz in kleinen Krystallen ab.

Das *cyanwasserstoffsaure Nitroharmalin* bildet eine eigenthümliche Basis (§ 2125).

Das *ferrocyanwasserstoffsaure Nitroharmalin* erhält man als gelben Niederschlag, der aus büschelförmig gruppirten Nadeln besteht, wenn man Nitroharmalinlösung mit Ferrocyankalium versetzt.

Das *ferridcyanwasserstoffsaure Nitroharmalin* scheidet sich

in öligen Tropfen ab, welche sich später in ein gelbes, krystallinisches Pulver verwandeln.

Das *schwefelcyanwasserstoffsaure Nitroharmalin* bildet gelbe, wenig lösliche mikroskopische Nadeln.

Das *essigsaure Nitroharmalin* ist ein lösliches Salz.

§ 2120. Das *Nitroharmin* [1], C_{26} H_{11} (NO_4) N_2 O_2 stellt Harmin dar, worin ein Atom Wasserstoff durch sein Aequivalent Nitryl vertreten ist. Man erhält es mittelst Salpetersäure und Harmalin oder Nitroharmalin. Es ist noch nicht gelungen, das Harmin unmittelbar in Nitroharmin überzuführen.

Um es darzustellen, macht man eine Auflösung von 1 Th. Harmalin, 2 Th. Wasser und der nöthigen Menge Essigsäure und giesst die Flüssigkeit langsam, in dünnem Strahl in 12 Th. siedender Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. Die Einwirkung ist von einer heftigen Entwicklung rother Dämpfe begleitet. Wenn die Flüssigkeit einige Zeit im Kochen erhalten wird, so enthält sie zuletzt weder Harmalin, noch Nitroharmalin. Sie setzt nach dem Abkühlen Krystalle von salpetersaurem Harmin ab, deren Menge bei der freiwilligen Verdunstung noch zunimmt; doch bleibt noch viel in der Mutterlauge gelöst. Bei diesem Process bildet sich auch eine harzige Substanz, die in Alkalien löslich ist und sich bei Zusatz von Wasser zur salpetersauren Flüssigkeit, abscheidet. Sie entsteht namentlich, wenn man weniger Salpetersäure nimmt, als eben angegeben wurde, oder wenn man die Säure allmälig auf das Harmalin giesst.

Um alles Nitroharmin aus der salpetersauren Auflösung zu erhalten, kühlt man sie rasch ab, sobald die Reaction aufhört, und setzt ein ätzendes Alkali in Ueberschuss zu. Das Nitroharmin setzt sich alsdann in Form eines dunkelgelben Niederschlags ab, während die harzige Substanz in Auflösung bleibt und die Flüssigkeit rothbraun färbt. Man zertheilt den Niederchlag in kochendem Wasser und setzt tropfenweise Salzsäure zu, bis er sich auflöst. Man filtrirt die kochende Auflösung und setzt nach dem Erkalten concentrirte Salzsäure zu, bis sie anfängt sich zu trüben. Hierauf der Ruhe überlassen, setzt sie den grössten Theil des chlorwasserstoffsauren Nitroharmins in Nadeln ab. Man bringt die Krystalle auf ein Filter und wäscht sie mit verdünnter Salzsäure. Das chlorwasserstoffsaure Nitroharmin

1) Fritzsche (1853), a. a. O.

löst man in siedendem Wasser und setzt tropfenweise Ammoniak zu, während man die Flüssigkeit im Aufwallen erhält. Das Nitroharmalin fällt alsdann in gelben Flocken heraus, die sich allmälig in feine Nadeln umwandeln. Man trocknet das Product und krystallisirt es mit starkem kochendem Alkohol um.

Das Nitroharmin bildet feine, gelbe, geruchlose Nadeln, wenig löslich in kochendem Wasser. Es löst sich in Alkohol, besonders in der Wärme; die alkoholische Auflösung scheidet es bei schneller Abkühlung in dunkelgelben oktaëdrischen Krystallen ab, die rasch in Nadeln übergehen. Aether löst das Nitroharmin nur in kleiner Menge. Naphtha und Theeröl lösen es in der Wärme.

Das Nitroharmin enthält:

	Fritzsche.		Berechnet.
Kohlenstoff	60,83	60,77	60,74
Wasserstoff	4,19	4,26	4,27
Stickstoff	16,00	,,	16,33
Sauerstoff	,,	,,	18,66
			100,00.

Das Nitroharmin zersetzt in der Wärme nur langsam Salmiaklösung unter Entwicklung von Ammoniak.

Es verbindet sich mit Jod (§ 2122). Chlor und Brom zersetzen es.

Wenn man eine Auflösung von vollkommen neutralem salpetersaurem Nitroharmin mit ammoniakalischem Silbernitrat versetzt, erhält man eine durchsichtige Gallerte von dunkelpomeranzengelber Farbe, welche das *Silber-Nitroharmin* zu sein scheint.

§ 2121. Die *Salze des Nitroharmins* haben einen schwach bittern Geschmack.

Das *chlorwasserstoffsaure Nitroharmin*, $C_{26} H_{11} (NO_4) N_2 O_2, HCl + 4 Aq.$ erhält man in krystallisirtem Zustand, wenn man zu einer Lösung des Nitroharmins in Essigsäure oder in heissem, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser, Salzsäure in Ueberschuss setzt. Das Salz setzt sich in feinen Nadeln ab, die man mit siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Das *chlorplatinsaure Nitroharmin* ist ein schwer lösliches Salz und krystallisirt in Nadeln, die man erhält, wenn man Platinchlorid tropfenweise zu einer verdünnten kochenden Lösung von chlorwasserstoffsaurem Nitroharmin setzt.

Das *chlorquecksilbersaure Nitroharmin* schlägt sich in der Kälte in gallertartigen Flocken nieder; mit verdünnten, kochenden Lösungen erhält man es in mikroskopischen Nadeln von hellgelber Farbe, in Büscheln gruppirt.

Das *bromwasserstoffsaure Nitroharmin* scheidet sich in gelben seidenglänzenden Nadeln ab beim Versetzen einer Lösung des essigsauren Salzes mit einem alkalischen Bromid.

Das *jodwasserstoffsaure Nitroharmin* erhält man wie das vorhergehende Salz. Bisweilen beobachtet man bei Darstellung des jodwasserstoffsauren Salzes die Bildung einer bräunlichen gallertartigen Substanz, die vielleicht mit derjenigen identisch ist, welche man mit Jod und Nitroharmin (§ 2122) erhält.

Das *neutrale schwefelsaure Nitroharmin* entsteht, wenn man frisch gefälltes Nitroharmin in heissem Wasser zertheilt und eine Quantität Schwefelsäure zusetzt, welche zur vollständigen Lösung nicht ausreicht; die filtrirte Flüssigkeit lagert nachher beim Abkühlen feine hellgelbe Nadeln ab. Das zweifach schwefelsaure Salz entsteht durch Ueberschuss von Schwefelsäure in ähnlichen Nadeln.

Das *salpetersaure Nitroharmin* ist schwer löslich in Wasser, noch weniger in verdünnter Salpetersäure; die Salpetersäure fällt auch die Lösung aller übrigen Salze des Harmins allmälig; gewöhnlich scheidet sich das salpetersaure Nitroharmin in hellgelben Nadeln ab, welche mit der Zeit in der sauren Flüssigkeit in körnige und rhomboidische Krystalle von dunklerer Farbe übergehen. — Wenn man frisch gefälltes Nitroharmin in kaltes Wasser einträgt, einige Tropfen Salpetersäure zusetzt, weniger als zur Lösung hinreicht, und hierauf vorsichtig verdünntes Ammoniak zusetzt, bis das Nitroharmin sich niederzuschlagen beginnt, so setzt die filtrirte Flüssigkeit in der Ruhe eine Substanz ab, die unter dem Mikroskop in Fäden erscheint, welche von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt ausgehend, um denselben gewunden sind, es scheint ein untersalpetersaures Salz des Nitroharmins zu sein.

Das *chromsaure* und *doppeltchromsaure Kali* erzeugen in den Lösungen des Nitroharmins krystallinische Niederschläge. Werden diese in trocknem Zustand erhitzt, so erzeugen sie eine gelbe Basis, die vom Nitroharmin abweicht.

Das *cyanwasserstoffsaure Nitroharmin* scheint sich nicht in isolirtem Zustande darstellen zu lassen. Eine Verbindung von cyan

wasserstoffsaurem Nitroharmin und Cyanquecksilber setzt sich beim Abkühlen in gelben Prismen ab, wenn man zu einer kochenden Lösung von essigsaurem Nitroharmin Cyanquecksilber setzt; fügt man Ammoniak zur kochenden Mutterlauge, so bilden sich voluminöse Flocken, die sich in feine hellgelbe Nadeln umwandeln. Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist nicht constant gefunden worden (23 bis 27 Proc. Quecksilberoxyd).

Das *ferrocyanwasserstoffsaure Nitroharmin* schlägt sich in gallertartigen Flocken nieder, wenn man in der Kälte die concentrirten Auflösungen des Ferrocyankaliums und eines Nitroharminsalzes mischt. Man erhält es in hellbraunen, in kochendem Wasser schwer löslichen mikroskopischen Prismen, wenn man Ferrocyankaliumlösung tropfenweise zur siedenden oder zu einer kalten, sehr verdünnten sauren Lösung eines Nitroharminsalzes setzt.

Das *ferridcyanwasserstoffsaure Nitroharmin* erhält man mit Ferridcyankalium, es fällt beim Abkühlen in gelben Körnern nieder, welche sich in heissem Wasser leichter auflösen als das vorige.

Das *schwefelcyanwasserstoffsaure Nitroharmin* scheidet sich in beinahe farblosen, in der Wärme löslichen Nadeln ab, wenn man Schwefelcyankaliumlösung kalt mit einem Nitroharminsalz zusammenbringt.

Das *essigsaure Nitroharmin* setzt sich allmälig in oktaëdrischen (?), gelben, durchsichtigen Krystallen ab, wenn man eine Lösung des Nitroharmins in einer siedenden Mischung von Alkohol und concentrirter Essigsäure stehen lässt. Es zersetzt sich theilweise durch Wasser, namentlich in der Wärme.

§ 2122. Das *Jodnitroharmin*[1], $C_{26}H_{11}(NO_4)N_2O_2, I_2$ ist eine Verbindung von Nitroharmin und Jod. Man erhält sie beim Vermischen kochender Lösungen von Jod und von Nitroharmin in Alkohol, oder in Steinkohlentheeröl. Es setzt sich sogleich in gelblichbraunen zusammengehäuften, mikroskopischen Nadeln ab. Es ist in der Kälte fast unauflöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Theeröl, auch in der Wärme sehr wenig. Es lässt sich auf 100° ohne Zersetzung erhitzen.

Beim Kochen mit Alkohol zerfällt es in Jod und Nitroharmin;

---

1) Fritzsche (1853), a. a. O.

diese Zersetzung erfolgt rascher durch die Einwirkung von siedender verdünnter Schwefelsäure.

Es scheint mit Salzsäure ein krystallinisches Salz von schwarzer Farbe zu bilden, welches sich leicht unter Abscheidung von Jod zersetzt.

Kochende concentrirte Essigsäure löst es zur braunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten gefärbte Krystalle abscheidet.

Concentrirte alkoholische Blausäure löst es leicht auf und die Lösung scheidet eine krystallinische Verbindung ab, die noch nicht untersucht ist.

Cyanwasserstoff-Derivate des Harmalins.

§ 2123. Das *Cyanwasserstoff-Harmalin* [1], $C_{26}\ H_{14}\ N_2\ O_2$, CyH ist eine Basis, welche aus Harmalin und Cyanwasserstoffsäure besteht.

Es wird durch verschiedene Processe gebildet. Das zweckmässigste Verfahren besteht darin, das Harmalin in einer schwachen, kochenden Cyanwasserstofflösung zu lösen und warm zu filtriren. Die Basis setzt sich alsdann beim Erkalten in Krystallen ab.

Man erhält es ferner mittelst Cyanwasserstoffsäure und concentrirter Lösung von essigsaurem Harmalin. Die Reaction tritt erst nach einiger Zeit ein. Die Darstellungsweise ist jedoch nicht vortheilhaft.

Man kann es unmittelbar und in grosser Menge erhalten, wenn man eine Auflösung von Cyankalium in die Auflösung eines Harmalinsalzes giesst, oder indem man Kali zur Lösung eines Harmalinsalzes setzt, das man vorher mit Cyanwasserstoffsäure versetzt hat. Bei der Darstellung aus wässrigen Auflösungen schlägt sich das Cyanwasserstoff-Harmalin in amorphen Flocken nieder, welche beim Trocknen an der Luft Cyanwasserstoff verlieren. Man umgeht diese Zersetzung, wenn man das Pulver noch feucht mit heissem Alkohol behandelt, welcher es auflöst.

Enthält die auf solche Weise dargestellte Base Harmalin, so reinigt man sie davon, indem man sie in Wasser zertheilt und Essigsäure zusetzt bis zur sauren Reaction; das Harmalin löst sich leicht, während das Cyanwasserstoff-Harmalin nur wenig angegriffen wird,

---

1) Fritzsche (1847), a. a. O.

wenn man mit verdünnter Säure arbeitet und die Einwirkung nicht lange dauern lässt.

In reinem Zustand bildet das Cyanwasserstoff-Harmalin kleine rhomboidische Tafeln, die sich weder in freier Luft, noch im Vacuum, selbst bei 100° nicht verändern, wenn sie trocken sind. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich in Cyanwasserstoffsäure und Harmalin; dieselbe Zersetzung erleidet es, wenn man es mit Wasser oder Weingeist kocht. Es hat bei der Analyse ergeben:

	Fritzsche.	
Kohlenstoff	69,89	69,71
Wasserstoff	6,49	6,22
Stickstoff	,,	17,42
Sauerstoff	,,	6,65
		100,00.

Wird das Cyanwasserstoff-Harmalin in Wasser zertheilt und mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure gekocht, so wird es angegriffen unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe, und bildet eine purpurrothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten einen schönen rothen Körper in nicht krystallinischen Körnern absetzt. Diese Substanz färbt sich durch Ammoniak grün.

Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erwärmt, bildet das Cyanwasserstoff-Harmalin einen harzartigen Körper.

§ 2124. Die *Salze des Cyanwasserstoff-Harmalin* zeigen noch weniger Beständigkeit als die freie Basis und zerfallen leicht in Cyanwasserstoffsäure und Harmalinsalze. Diese Zersetzung erfolgt um so leichter, je verdünnter die Flüssigkeiten sind, womit man arbeitet. Sie tritt gleichfalls beim Trocknen der Salze ein, wie auch bei der Aufbewahrung. Es ist deshalb schwer, sie in reinem Zustande zu erhalten.

Um sie darzustellen, löst man Cyanwasserstoff-Harmalin in den Säuren; doch scheinen sich nicht alle Säuren damit zu verbinden. So löst concentrirte Essigsäure wohl allmälig das Cyanwasserstoff-Harmalin, aber man gelangt nicht dahin, ein trocknes essigsaures Salz zu erhalten.

Das *chlorwasserstoffsaure Cyanwasserstoff-Harmalin,* $C_{26}H_{14}N_2O_2$, CyH, HCl wird erhalten, indem man die Basis in wenig Wasser oder Alkohol zertheilt und dann eine hinreichende Menge Chlorwasser-

stoffsäure zusetzt. Man sieht dann unter dem Mikroskop, dass die Tafeln der Basis sich in kleinere zusammengehäufte Krystalle umwandeln. Wenn man das Alkali als Pulver anwendet, wie man es beim Fällen mit Ammoniak aus einer Auflösung in Cyanwasserstoffsäure erhält, so löst sich die ganze Masse vollständig in Gegenwart einer hinreichenden Menge Wasser oder Alkohol auf Zusatz von Salzsäure, und das Salz setzt sich allmälig als krystallinisches Pulver ab. Es scheint aus kleinen Oktaëdern mit rhombischer Basis und secundären Flächen zu bestehen, während das chlorwasserstoffsaure Harmalin unter dem Mikroskop in langen gelben Prismen erscheint.

Das *schwefelsaure Cyanwasserstoff-Harmalin* erhält man, indem man die Basis in Schwefelsäure einträgt. Die concentrirte Säure löst es zur gelben Flüssigkeit auf. Diese wird, wenn man sie der Luft aussetzt oder vorsichtig mit Wasser versetzt, entfärbt und setzt Krystalle von schwefelsaurem Salz ab. Verdünnte Säure löst es und die Auflösung setzt gleichfalls mikroskopische Krystalle eines Salzes ab, dessen Form ganz verschieden von der des schwefelsauren Harmalins ist.

Das *salpetersaure Cyanwasserstoff-Harmalin* wird gleichfalls krystallisirt erhalten. Wenn man die Basis mit Salpetersäure mischt, entsteht anfangs ein ölartiger Körper, welcher sich nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Substanz verdichtet. Wenn die Basis gut zertheilt in Wasser gebracht wird, löst sie sich vollständig in Salpetersäure und die Auflösung setzt Krystalle von salpetersaurem Cyanwasserstoff-Harmalin, welchen bald nachher Krystalle von salpetersaurem Harmalin nachfolgen.

§ 2125. Das *Cyanwasserstoff-Nitroharmalin* [1]), $C_{26}\,H_{13}\,(NO_4)\,N_2\,O_2$, CyH erhält man, wenn man das Nitroharmalin in warmer alkoholischer Cyanwasserstoffsäure auflöst: es setzt sich nachher beim Abkühlen als feine Nadeln ab.

Man kann auch, um es zu erhalten, eine concentrirte Auflösung von essigsaurem Nitroharmalin mit concentrirter Cyanwasserstoffsäure stehen lassen.

Man erhält es gleichfalls in Form einer Gallerte, die sich allmälig zu Nadeln verdichtet, wenn man die Auflösung eines Nitrohar-

---

1) Fritzsche (1849), a. a. O.

malinsalzes mit Ueberschuss von Cyanwasserstoffsäure kalt mit Ammoniak versetzt.

Das *Cyanwasserstoff-Nitroharmalin* erscheint in gelben Nadeln, welche in feuchtem Zustand einen Geruch nach Ammoniak entwickeln. Einmal getrocknet, verändert es sich an der Luft nicht mehr.

Mit Wasser gekocht, zersetzt es sich in Cyanwasserstoffsäure und Nitroharmalin.

Concentrirtes Ammoniak und namentlich Aetzkali zersetzen es unter Färbung.

Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie sich bräunlich damit färbt; wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen, so entwickelt sie keine Cyanwasserstoffsäure; wenn man wenig Wasser anwendet, erhält man auf diese Weise Nadeln, welche Schwefelsäure, Cyanwasserstoffsäure und Nitroharmalin enthalten. Die Verbindung zersetzt sich durch Waschen, indem sie Cyanwasserstoffsäure abgiebt.

Alkalien des Opiums.

§ 2126. Das Opium enthält eine grosse Zahl von Basen [1]) in Verbindung mit Mekonsäure (§ 706) und gewissen Mineralsäuren. Ihre Namen und Zusammensetzung sind folgende:

Morphin	$C_{34}H_{19}NO_6 + 2Aq.$
Codeïn	$C_{36}H_{21}NO_6 + 2Aq.$

---

1) Auch noch andere Substanzen sind darin gefunden worden. Das Pseudomorphium wurde daraus von Pelletier (Journ. de Pharm. XXI. 569 und Ann. der Chem. und Pharm. XVI. 49) erhalten unter noch unermittelten Bedingungen. Diese Substanz krystallisirt aus einer grossen Menge kochendem Wasser in glimmerartigen Blättchen; sie ist beinahe unauflöslich in absolutem Alkohol und Aether, wie auch in verdünnten Mineralsäuren, leicht aber in Aetzkali und -Natron, sie wird von Eisensalzen gebläut, wie das Morphin. Sie enthält: Kohlenstoff 52,74 (älteres Atomgewicht); Wasserstoff 5,81; Stickstoff 4,08; Sauerstoff 37,37.

Das Porphyroxin wurde von Merck aus bengalischem Opium ausgezogen (Ann. der Chem. u. Pharm. XXI, 201). Es krystallisirt in glänzenden Nadeln, die weder alkalisch, noch sauer sind und ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren, aber unlöslich in den fixen Alkalien. Wenn man seine verdünnte salzsaure, salpetersaure oder schwefelsaure Lösung zum Kochen erhitzt, so nimmt sie eine schöne purpur- oder rosenrothe Farbe an; Alkalien zerstören diese Farbe, die Säuren stellen sie wieder her.

S. § 2148 Opianin und § 2158 Mekonin.

Thebaïn $C_{38}\ H_{21}\ NO_6$
Papaverin $C_{40}\ H_{21}\ NO_8$
Narkotin $C_{46}\ H_{25}\ NO_{14}$
Narceïn $C_{46}\ H_{29}\ NO_{18}$.

Das Morphin und Codeïn scheinen homolog zu sein, denn ihre Zusammensetzung differirt nur um $C_2\ H_2$. Das Narceïn enthält die nämlichen Bestandtheile wie das Narkotin, plus 4 HO.

Wir werden (§ 2152) am Schlusse dieses Abschnittes eine grosse Anzahl von Oxydationsproducten beschreiben, welche man aus dem Narkotin erhalten hat.

Die folgende Tafel zeigt die Verschiedenheit in der Löslichkeit, welche die Basen des Opiums in siedendem Wasser, Alkohol, Aether und Aetzkali zeigen.

	Wasser.	Alkohol.	Aether.	Kali.
Morphin	Sehr schwer löslich.	Ziemlich löslich.	Fast unlöslich.	Auflöslich im Ueberschuss.
Codeïn	Löslich.	Leicht löslich.	Leicht löslich.	Unlöslich in concentrirter Lösung.
Thebaïn	Unlöslich.	Löslich.	Löslich.	Löslich in verdünnter Lösung.
Papaverin	Unlöslich.	Löslich.	Löslich.	Unlöslich.
Narceïn	Sehr schwer löslich.	Löslich.	Unlöslich.	Löslich in schwacher Lösung.
Narkotin	Fast unlöslich.	Löslich.	Löslich.	Unlöslich.

Zur Löslichkeit kann man noch als charakteristisch beifügen: die blaue Färbung des Morphins durch die Eisensalze, die rothe Färbung desselben durch Salpetersäure und die blaue Färbung des Papaverins durch concentrirte Schwefelsäure.

Morphin und seine Verbindungen.

§ 2127. **Morphin**, $C_{34}\ H_{19} NO_6 + 2$ Aq. — In unreinem Zustande (*Magisterium opii*) schon im siebzehnten Jahrhundert be-

kannt, wurde das Morphin [1]) erst im Jahre 1816 als organische Basis charakterisirt, einer Zeit, wo Apotheker Sertürner seine wichtigen Untersuchungen über diesen Körper bekannt machte.

Mehrere Verfahrensarten zur Ausziehung des Morphins wurden in Vorschlag gebracht [2]).

Das von Merck ist sehr einfach. Es besteht darin, das Opium mit kaltem Wasser zu erschöpfen, den Auszug bei gelinder Wärme zur Syrupconsistenz zu verdampfen, und, so lang es noch warm ist, einen grossen Ueberschuss von Soda als Pulver zuzusetzen, bis sich Ammoniak entwickelt. Nach Verlauf von 24 Stunden sammelt man den Niederschlag und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus; wenn dieses nicht mehr gefärbt ist, behandelt man ihn kalt mit Alkohol von 0,85, dampft abermals ab und erschöpft ihn mit sehr verdünnter Essigsäure. Man muss dabei niemals viel Säure auf einmal anwenden und jedesmal warten, bis die angewendeten Mengen neutralisirt sind; man filtrirt, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt mit Ammoniak unter Vermeidung eines Ueberschusses. Nachdem man den Niederschlag wohl gewaschen hat, löst man ihn in siedendem Alkohol; das Morphin krystallisirt sodann beim Erkalten aus. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man eine neue Menge.

Thiboumery und Mohr benützen die Eigenschaft des Morphins, sich in einem Ueberschuss von Kalkwasser aufzulösen und daraus durch Salmiak gefällt zu werden. Man digerirt Opium mit seinem dreifachen Gewicht Kalkwasser, presst den Rückstand zu wiederholten-

---

1) Derosne, Ann. de Chimie XLV. 257. — Seguin ebd., XCII. 225. — Sertürner, Journ. d. Pharm. v. Trommsdorff XIII. 1,234; XIV. 1,47; XX. 1,99. Annal. d. Phys. v. Gilbert, LV. 61; LVII. 192; LIX. 50. — Robiquet, Ann. d. Chim. et de Phys. V. 275; LI. 232. Ann. der Chem. u. Pharm. V. 87. — Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XII. 122. — Dumas u. Pelletier ebd., XXIV. 182. — Lassaigne ebd., XXV. 102. — Dublanc ebd., XXVII. 84. — Liebig ebd., XLVII. 165. Ann. der Chem. u. Pharm. XXVI. 41. — Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII. 131.

2) Hottot, Journ. de Pharm. X. 475. — Tilloy ebd., XIII. 31. — Henry Sohn u. Plisson ebd., XIV. 241. — Girardin ebd., XIV. 246. — Faure ebd., XV. 568. — Dublanc, Journ. de Chim. médic., IV. 537. — Blondeau ebd., VI. 97. — Winckler, Repertor. f. Pharm. XXXIX. 468. — Gregory, Ann. der Chim. u. Pharm. VII. 261. — Preuss ebd., XXVI. 56. — Mohr ebd., XXV. 119. — Merck, Traité de Chim. organ. de M. Liebig, édit. franc., II. 591. — Wittstock, Traité de Chimie de Berzelius.

malen aus und nachdem man den wässrigen Auszug concentrirt hat, giesst man ihn allmälig in kochende Kalkmilch (auf 4 Th. Opium 1 Th. gebrannten Kalk und 6 bis 8 Th. Wasser). Nachdem man einige Zeit hat aufkochen lassen, seiht man durch Leinwand, presst den Rückstand aus und nimmt ihn ein- oder zweimal mit kochendem Wasser auf. Die so erhaltenen Flüssigkeiten werden hierauf bei gelinder Wärme abgedampft bis etwa zum halben Gewicht vom angewendeten Opium. Man filtrirt von Neuem, erhitzt zum Sieden und versetzt mit Salmiak: es entsteht ein Niederschlag von Morphin (frei von Narkotin), dessen Menge beim Erkalten noch zunimmt. Dieser Niederschlag wird gewaschen und in Salzsäure gelöst; das salzsaure Morphin wird hierauf durch Thierkohle gereinigt.

Wittstock benützt zur Trennung des Morphins und Narkotins bei der Behandlung des Opiums die Eigenschaft des Narkotins, durch Kochsalzlösung gefällt zu werden. Man digerirt 1 Th. pulverisirtes Opium 6 Stunden lang mit einer Mischung von 8 Th. Wasser und 2 Th. concentrirter Salzsäure. Nach dem Erkalten decantirt man die dunkelbraune Auflösung und wiederholt die Operation noch zweimal. Hierauf vereinigt man sämmtliche Flüssigkeiten und löst 4 Th. Kochsalz darin auf; die milchgewordene Flüssigkeit hellt sich nach einigen Stunden aus unter Ablagerung eines braunen käsigen Niederschlages, der das Narkotin enthält. Man decantirt die überstehende Flüssigkeit, welche das Morphin enthält, setzt unter schwachem Erwärmen einen Ueberschuss von Ammoniak zu und lässt 24 Stunden stehen. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht mit wenig Wasser, trocknet, erschöpft mit Alkohol von 82 Proc., welcher gewisse fremde Substanzen (mekon-, äpfel- und phosphorsaure Salze, Farbstoffe) ungelöst lässt und treibt den Alkohol durch Destillation aus der Flüssigkeit. Dieser lässt auf solche Weise das Morphin noch etwas gefärbt und zuweilen mit einem kleinen Gehalt an Narkotin zurück. Man löst diesen Rückstand in verdünnter Salzsäure, filtrirt die Lösung und verdampft zur Krystallisation; man erhält so eine Salzmasse, die man zwischen Fliesspapier ausdrückt; das Narkotin, dessen salzsaures Salz schwierig krystallisirt, fliesst mit der Mutterlauge ab. Zuletzt reinigt man das salzsaure Morphin durch Umkrystallisiren und erhält daraus das reine Morphin durch Zersetzung mit Ammoniak. Robertson hat zuerst ein Verfahren in Anwendung ge-

bracht, welches den vorhergehenden vorzuziehen ist und von Robiquet und Gregory etwas abgeändert worden ist. Der Erstere verfährt in folgender Weise: Man erschöpft 1 Kilogramm gut zerkleinertes Opium anfangs durch sein dreifaches, dann zwei- bis dreimal durch sein zweifaches Gewicht kaltes Wasser; man setzt zu dem wässrigen Auszug 100 Gramm pulverisirten Marmor und verdampft im Wasserbad zur Syrupconsistenz bei 65 bis 75°. Man löst die erkaltete Masse in 3 Kilogramm Wasser, und, nachdem man die Auflösung zur Abscheidung des abgelagerten mekonsauren Kalks filtrirt hat, dampft man sie auf ungefähr 1/4 ihres Volums ab; hierauf setzt man, so lange sie noch warm ist, eine Auflösung von 50 Gramm Chlorcalcium in 100 Gramm Wasser nebst 8 Gramm Salzsäure zu. Man überlässt die Mischung 14 Tage sich selbst, presst die krystallinische Ablagerung, welche sich gebildet hat, in Leinwand aus. Das ausgepresste und hierauf in kochendem Wasser gelöste Salz wird zur Krystallisation hingestellt, von Neuem ausgepresst und in 3 Kilogramm Alkohol gelöst, nachdem man 100 Gramm Thierkohle zugesetzt hat. Nun wird das Morphin aus der entfärbten Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak gefällt.

Gutes Opium von Smyrna enthält 10 bis 15 Procent Morphin. Das nach der einen oder andern dieser Methoden erhaltene Morphin ist oft mit Narkotin verunreinigt. Man kann es durch Aether davon befreien, welcher es leicht auflöst, das Morphin dagegen weit schwieriger. Ein anderes Trennungsverfahren besteht darin, das Gemenge der beiden Basen in Salzsäure zu lösen, die Auflösung zur Krystallisation zu verdampfen und die Krystalle auszudrücken, die lediglich aus salzsaurem Morphin bestehen; die nicht krystallisirbare Mutterlauge enthält alsdann das Narkotin. Oder man sättigt die salzsaure Auflösung mit Kochsalz: die Flüssigkeit wird milchig und das Narkotin trennt sich nach einigen Tagen in krystallinischen Klumpen; man fällt hierauf das Morphin durch Ammoniak. Man kann hierauf die verdünnte Auflösung des salzsauren Morphins noch mit schwacher Aetzlauge versetzen; das Morphin löst sich in geringem Ueberschuss von Kali, während sich das Narkotin als ein Gerinnsel absetzt, das man abfiltrirt.

§ 2128. Das Morphin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen und gewöhnlich ziemlich kurzen Prismen, welche dem rhombischen

System angehören. (Beobachtete Combination[1]), ∞ P. ∞ P̆ ∞. P̆ ∞. Neigung der Flächen ∞ P : ∞ P = 127° 20′; ∞ P ∞ P̆ ∞ = 116° 20′; P̆ ∞ : ∞ P̆ ∞ = 132° 20′; P̆ ∞ : P̆ ∞ = 95° 20′. Parallel spaltbar ∞ P̆ ∞.) Es ist geruchlos, aber von anhaltender Bitterkeit.

Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser löst etwa $^1/_{500}$, wovon sich das meiste beim Erkalten in krystallinischem Zustand absetzt. Alkohol löst es in der Kälte nur wenig auf; mehr beim Kochen. Die Auflösung ist sehr bitter, alkalisch und äusserst giftig. (Nach Duflos erfordert das Morphin zur Lösung 40 Theile kalten und 24 bis 30 Th. siedenden absoluten Alkohol zur Auflösung, 20 Th. kalten Alkohol von 0,82 spec. Gewicht und 13 kochenden von derselben Stärke.) Aether und flüchtige Oele lösen es fast gar nicht auf. Diese Unlöslichkeit in Aether gestattet die Trennung des Morphins vom Narkotin. Die wässrigen Lösungen der Alkalien, selbst Kalkwasser lösen es leicht auf; Ammoniak löst jedoch sehr wenig davon.

Es lenkt die Polarisationsebene des Lichtes stark nach links[2]); die concentrirte Lösung in mit Salzsäure angesäuertem Wasser zeigt ein Rotationsvermögen $[\alpha]_r = -88{,}04$; in alkoholischer Auflösung zeigt es so ziemlich dasselbe Vermögen.

Die Krystalle des Morphins schmelzen in der Hitze unter Abgabe von 5,94 Proc. = 2 Atomen Krystallwasser; die geschmolzene Masse wird beim Erkalten strahlig; bei stärkerer Wärme verkohlt sie.

Die bei 120° getrocknete Basis enthält:

	Liebig.		*Regnault.*			*Will*[3]).	*Laurent*[4]).		Berechnet.
Kohlenstoff	71,35	71,38	71,87	71,41	71,66	71,40	71,63	71,59	71,58
Wasserstoff	6,69	6,77	6,86	6,84	6,86	6,72	6,58	6,66	6,66
Stickstoff	4,99	„	5,01	„	„	„	„	„	4,91
Sauerstoff	„	„	„	„	„	„	„	„	16,85
									100,00.
Krystallwasser, ausgetrieben bei 120°	6,33	6,95	6,57	6,20	„	„	„	„	5,94.

1) Brooke, Annals of Philos. by Phillips VI. 118.
2) Bouchardat, Ann. de Chim. et de Phys. [3] IX. 213.
3) Will, Ann. der Chem. u. Pharm. XXVI. 44.
4) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XIX. 361.

Das Morphin und seine Salze sind sehr empfindlich für die Wirkung oxydirender Körper.

Die Jodsäure wird selbst in verdünnter Auflösung davon reducirt und färbt die Flüssigkeit braun oder gelb durch Abscheidung von Jod; Ueberjodsäure verhält sich ebenso. Goldchlorid färbt die Morphinlösungen blau in Folge von Reduction des Metalls. Silbernitrat wird gleichfalls nach einiger Zeit davon reducirt, auch das übermangansaure Kali wird grün davon gefärbt.

Die Eisensalze zeigen eine ähnliche Reduction, die charakteristisch für das Morphin ist. Wenn man es als Pulver in eine concentrirte, schwachsaure Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd wirft, färbt es sich dunkelblau. Nach Pelletier entsteht bei dieser Reaction schwefelsaures Morphin und das Eisen zu Oxydul reducirt bleibt in Verbindung mit einer Säure, welche aus der Zersetzung eines Theils des Morphins entsteht (morphinsaures Eisen). Die blaue Verbindung ist nicht beständig; sie verschwindet durch einen Ueberschuss von Säure, durch die Einwirkung von Wärme und selbst durch Berührung mit Alkohol.

Wenn man schwefelsaures Morphin mit verdünnter Schwefelsäure und Bleihyperoxyd kocht, bis die Flüssigkeit durch Ammoniak nicht mehr gefällt wird, und man entfernt den Säureüberschuss durch kohlensaures Blei und dann das Blei durch Schwefelwasserstoff, so erhält man durch Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit eine braune, amorphe und schwach bittere Substanz (*Morphetin* [1])). Dieselbe ist löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol und röthet Lackmus; sie fällt essigsaures Blei nicht und wird von Alkalien dunkler gefärbt. Durch längere Einwirkung des Bleihyperoxyds auf die erwähnte Substanz entsteht eine gelbe, saure, zerfliessliche Verbindung.

Concentrirte Salpetersäure färbt das Morphin orangeroth; die Färbung geht allmälig ins Gelbe über. Es entsteht nämlich eine saure Verbindung, welche mit Kali gekocht, eine flüchtige Basis [2]) entwickelt.

Verdünnte Schwefelsäure wandelt das Morphin in Sulfomorphid um (S. schwefelsaures Morphin).

Wenn man Chlor zu in Wasser vertheiltem Morphin leitet, so

---

1) E. Marchand, Jahresbericht von Berzelius XXV. 508.

2) Anderson, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXV. 80.

nimmt es eine pomeranzengelbe Farbe an, hierauf löst es sich ganz auf; setzt man die Einleitung des Chlors fort, so wird die Flüssigkeit gelb und scheidet dabei Flocken ab, die theilweise in Alkohol löslich sind. —

Jod giebt mit Morphin eine rothbraune Verbindung (§ 2130).

Wenn man das Morphin mit überschüssigem Kalihydrat auf 200° erhitzt, destillirt ein basisches Product über, welches Methylamin [1]) enthält.

Die Jodverbindungen des Methyls und Aethyls wirken in der Wärme auf das Morphin ein und bilden damit Methyl- und Aethylmorphin (§ 2131).

Das Morphin ist sehr giftig [2]). Man benützt es in der Medicin als Beruhigungsmittel, meistens in Pillenform.

§ 2129. Salze des Morphins. — Man erhält sie durch Behandlung des Morphins mit verdünnten Säuren; sie sind meistens krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich aber in Aether. Ihr Geschmack ist bitter und unangenehm; sie geben mit den kohlensauren Alkalien und Ammoniak (welches man nicht im Ueberschuss zusetzen darf) Niederschläge von Morphin.

Gerbsäure und Galläpfelauszug fällen sie weiss, die Niederschläge sind in Essigsäure auflöslich.

Mit Weinsäure versetzt und dann mit einem zweifach kohlensauren Alkali übersättigt werden die Morphinsalze nicht gefällt (Oppermann).

Fluorwasserstoffsaures Morphin. — Lange farblose Prismen, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether (Elderhorst).

Chlorwasserstoffsaures Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6$, HCl + 6 Aq. — Man erhält es leicht in seideglänzenden Fasern, löslich in 16 bis 20 Th. kaltem Wasser und in weniger als 1 Th. kochendem; in Alkohol ist es noch leichter auflöslich. Es enthält 14,38 Procent = 6 Atome Krystallwasser, das es bei 130° verliert.

Das getrocknete Salz enthält:

---

1) Wertheim, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIII. 310.

2) Vergl. die Giftwirkung des Morphins, Orfila, Ann. de Chim. et de Phys. V. 288.

	Regnault.	*Laurent.*	Berechnet.
Kohlenstoff	63,45	„	63,45
Wasserstoff	6,42	„	6,22
Chlor	10,72	11,02	11,04.

Chlorplatinsaures Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6$, HCl, PtCl. — Die Auflösung des chlorwasserstoffsauren Morphins giebt mit Platinchlorid einen gelben coagulirten Niederschlag, der sich in heissem Wasser erweicht und harzig wird; es löst sich eine gewisse Menge davon, die man krystallisirt erhalten kann durch Abdampfen der Lösung bei gelinder Wärme. (Das Salz enthält 20,14 Proc. Platin, Liebig fand 19,5 Proc.)

Wenn man Morphin mit Platinchlorid erwärmt, wird seine Farbe dunkel oder beinahe schwarz, es entsteht das chlorplatinsaure Salz einer eigenthümlichen Basis, so wie eine dunkelbraune Säure, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, welche mit Kali und Ammoniak auflösliche und mit Silberoxyd ein unlösliches Salz bildet. (Blyth.)

Chlorquecksilbersaures Morphin [1]), $C_{34}H_{19}NO_6$, HCl, 4 HgCl. — Wenn man die wässrigen Lösungen des chlorwasserstoffsauren Morphins und des Quecksilberchlorids zusammenbringt, so bildet sich ein reichlicher, weisser, krystallinischer Niederschlag; die filtrirte Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit seidenglänzende Krystallbüschel in reichlicher Menge ab. Der Niederschlag und die Krystalle besitzen dieselbe Zusammensetzung; sie sind sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol, welcher die Verbindung in krystallinischem Zustand absetzt. Salzsäure löst es sehr leicht auf und scheidet es bei freiwilliger Verdunstung in grossen Krystallen ab.

Chlorsaures Morphin. — Kleine, lange Prismen, die sich in der Wärme leicht verändern.

Ueberchlorsaures Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6$, $ClHO_8 + 4$ Aq. — Man erhält es durch Sättigen des Morphins mit einem Ueberschuss von Ueberchlorsäure. Es bildet weisse Nadeln, die in Büscheln vereinigt sind, löst sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 150° unter Verlust von 8,34 Proc. Wasser. Bei höherer Temperatur explodirt es (Boedecker).

Jodwasserstoffsaures Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6$, HI + 3 Aq. (?).

1) Hinterberger, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVII. 205.

Wenn man eine Auflösung von 2 Th. essigsaurem Morphin mit einer Lösung von 1 Th. Jodkalium versetzt, erhält man kleine glänzende Prismen von jodwasserstoffsaurem Morphin, welche ziemlich leicht löslich sind (und 28,8 Proc. Jod enthalten, Winckler).

Jodsaures Morphin. — Dieses Salz lässt sich nicht darstellen. Wenn man Jodsäure mit Morphin in Berührung bringt, wird Jod frei, welches mit dem Morphin die rothbraune Verbindung bildet.

Schwefelsaure Salze des Morphins. — Das Neutralsalz, $2 C_{34} H_{19} NO_6, S_2 O_6, 2 HO + 10 Aq.$, krystallisirt in farblosen Prismen, die in seidenglänzende Büschel gruppirt und leicht löslich in Wasser sind. Die Krystalle verlieren bei 130° 11,87 Proc. = 10 Atome Wasser.

Es scheint auch ein *zweifach schwefelsaures Morphin* zu existiren, welches man erhält, wenn man das vorige Salz mit Schwefelsäure übersättigt, zur Trockne verdunstet und den Ueberschuss der Säure durch Aether wegnimmt.

Das *Sulfomorphid*[1]) ist ein Zersetzungsproduct des schwefelsauren Morphins und scheint zu enthalten $C_{68} H_{36} O_{16} S_2$, d. h. die Elemente dieses Sulphats weniger 4 Atome Wasser:

$$C_{68} H_{36} N_2 O_{16} S_2 = 2 C_{34} H_{19} NO_6, S_2 O_6, 2 HO - 4 HO.$$

Wenn man das Morphin im Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure löst und die saure Flüssigkeit abdampft, bis sie anfängt sich zu zersetzen, scheidet Wasser das Sulfomorphid als weissen, coagulirten, unkrystallinischen Niederschlag ab. Diese Verbindung wird mit der Zeit grün, selbst in verschlossenen Röhren; die Färbung wird besonders deutlich beim Austrocknen der Substanz bei 130 oder 150°; sie ist beständig und scheint nicht von Einwirkung der Luft herzurühren. Wenn man sie mit Wasser kocht, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne smaragdgrüne Farbe an. Alkohol und Aether lösen und verändern sie nicht. Die flüssigen Säuren lösen sie sehr leicht auf, aber es gelingt nicht, Verbindungen davon herzustellen; concentrirte Säuren verändern sie, indem sie dieselbe in eine braune Substanz umwandeln. Die Alkalien zeigen eine ähnliche Wirkung:

---

1) Arppe (1845), Ann. der Chem. u. Pharm. LV. 96. — Laurent und Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXIV. 112.

	Arppe.		Laur. u. Gerhardt.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,22	61,12	63,0	64,5
Wasserstoff	5,88	5,58	5,8	5,7
Stickstoff	3,96	,,	,,	4,4
Schwefel	5,86	5,65	5,4	5,1
Sauerstoff	,,	,,	,,	20,3
				100,0.

Das Sulfomorphid ist nicht flüchtig; auf Platinblech erhitzt, liefert es eine sehr voluminöse Kohle, die äusserst schwierig verbrennbar ist.

Das *salpetersaure Morphin*. — Man erhält es mit verdünnter Salpetersäure in sternförmig gruppirten Nadeln, löslich in $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser.

Das *phosphorsaure Morphin*. — Es scheinen zwei Salze zu existiren [1]. Das Neutralsalz krystallisirt in Würfeln, das saure büschelförmig.

Das *phosphorsaure Natron* erzeugt in den Morphinsalzen einen krystallinischen Niederschlag, leicht löslich in Salzsäure.

Das *croconsaure Morphin*. — Ein gelbes, krystallinisches Salz. —

Das *kohlensaure Morphin* [2]. — Wenn man Morphin in durch starken Druck mit Kohlensäure gesättigtes Wasser trägt, so löst sich die Basis auf, und wenn die Flüssigkeit stark abgekühlt wird, so scheidet sie kurze Prismen von kohlensaurem Morphin ab, auflöslich in 4 Th. Wasser. Es zersetzt sich in der Wärme. Die kohlensauren Alkalien fällen aus den Morphinsalzen nur freies Morphin.

Das *ameisensaure Morphin*. — Kleine Prismen von bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser.

Das *cyanwasserstoffsaure Morphin*. — Es ist noch nicht dargestellt worden. Wenn man ein Gemenge der alkoholischen Lösungen von Ferrocyanwasserstoffsäure und Morphin stehen lässt, so erhält man endlich sehr veränderliche Nadeln von *ferrocyanwasserstoffsaurem Morphin*.

Mischt man die wässrigen Auflösungen von Ferridcyankalium und chlorwasserstoffsaurem Morphin, so erhält man einen gelben

---

1) Pettenkofer, Repert. f. Pharm. IV. 45.

2) Choulant, Ann. d. Phys. v. Gilbert LVI. 343; LIX. 412.

krystallinischen Niederschlag von *ferridcyanwasserstoffsaurem Morphin*. Dieses Salz ist ebenfalls sehr veränderlich.

Das *cyanursaure Morphin*. — Kleine Prismen, gewöhnlich mit freier Cyanursäure verunreinigt; sie zersetzen sich, wenn man sie umzukrystallisiren sucht (Elderhorst).

Das *sulfocyanwasserstoffsaure Morphin* [1]), $C_{34}H_{19}NO_6$, $CyHS_2$. — Man erhält es, wenn man eine alkoholische Morphinlösung durch mässig concentrirte Sulfocyanwasserstoffsäure sättigt. Es bildet kleine, glänzende, klare Nadeln, die schon bei 100° schmelzen.

Das Sulfocyankalium trübt die neutralen Lösungen des Morphins nicht (Oppermann).

Das *harnsaure Morphin* [2]). — Man erhält es, wenn man Morphin mit Harnsäure und Wasser kocht. Die Lösung kochend filtrirt, setzt kurze, concentrisch gruppirte Prismen ab. Dieses Salz kann ohne Veränderung nicht umkrystallisirt werden.

Essigsaures Morphin. — Es krystallisirt durch freiwillige Verdunstung [3]) in büschelförmig gruppirten Nadeln, leicht auflöslich in Wasser, weniger in Alkohol. Ihre Auflösung zersetzt sich zum Theil beim Abdampfen in der Wärme unter Entwicklung von Essigsäure und Absatz von Morphinkrystallen; bei raschem Abdampfen hat der Rückstand das Ansehen eines Firnisses.

Das *weinsaure Morphin* [4]). — *α*. Neutralsalz, $2C_{34}H_{19}NO_6$, $C_8H_6O_{12}+6Aq$. Wenn man Morphin mit Lösung von doppeltweinsaurem Kali sättigt, bis sie Lackmuspapier nicht mehr verändert, so erhält man durch Concentriren anfangs Krystalle von doppeltweinsaurem Kali, dann warzenförmige Krystalle von neutralem weinsaurem Morphin und zuletzt neutrales weinsaures Kali. Man erhält gleichfalls neutrales weinsaures Morphin, wenn man Morphin mit Weinsäure digerirt und die Lösung langsam abdampft.

Das neutrale weinsaure Morphin verwittert bei ungefähr 20° und

---

1) Dollfus, Ann. der Chem. u. Pharm. LXV. — D. nimmt in diesem Salz 1 Atom Wasser an, allein ich glaube, dass das bei 90° getrocknete Salz wasserfrei ist und dass Dollfus einen Verlust am Kohlenstoff hatte. (Analyse des bei 90° getrockneten Salzes: Kohlenstoff 60,66; Wasserstoff 5,8. Formel des trocknen Salzes: Kohlenstoff 62,8; Wasserstoff 5,8.)

2) Elderhorst, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV. 77.

3) Merck, Ann. der Chem. u. Pharm. XXIV. 46.

4) Arppe, Journ. f. prakt. Chem. LIII. 331.

verliert bei 130° alles Krystallwasser (6,8 Proc. = 6 Atome). Es ist auflöslich in Wasser und Alkohol. Seine wässrige Lösung wird weder durch ätzende Alkalien noch durch kohlensaure gefällt; Chlorcalcium fällt es erst auf Zusatz von Kali (nicht Ammoniak). Erhitzt bis 130° oder 140° zeigt das Salz elektrische Polarität.

β. Das saure Salz, $C_{34}H_{19}NO_6, C_8H_6O_{12} + Aq$. Es entsteht durch Zusatz von 1 Atom Weinsäure zu 1 Atom des vorhergehenden Salzes. Durch freiwilliges Verdunsten, setzt es sich ab als lange, abgeplattete und in Büschel gruppirte rectanguläre Prismen. An der Luft getrocknet enthält es 1 Atom = 1,99 Proc. Wasser, was es unter 140° abgiebt.

Das *asparanginsaure Morphin.* — Es ist löslich in Wasser und wird durch Austrocknen in eine gummiartige Masse verwandelt, welche zuweilen Anzeigen von Krystallisation zeigt.

Das *mekansaure Morphin.* Es ist wahrscheinlich im Opium enthalten. Es ist nicht krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Man benützt es in England als Arzneimittel.

Das *valeriansaure Morphin.* Es vermag sehr grosse Krystalle zu bilden von fettem und butterartigem Ansehen und starkem Geruch nach Valeriansäure. (Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und sind stets hemiedrisch. Beobachtete Combination[1]), $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty . \frac{P}{2}$. Winkel nach annähernder Messung, $\infty P : \infty P = 100°$; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 125° 47'$; $\breve{P} \infty : \frac{P}{2} = 148° 28'$; $\frac{P}{2} : \infty P = 130°$.)

Das *hippursaure Morphin.* — Nicht krystallisirbares Salz.

Das *mellithsaure Morphin*[2]). — Das saure Salz erhält man als feine Nadeln, wenn man das Morphin in der Wärme in einer concentrirten Lösung von Mellinsäure auflöst. Es ist unauflöslich in Alkohol und Aether, leichter in kaltem Wasser, als in kochendem. Kali und Ammoniak lösen es leicht auf. Es hat bei der Analyse 25,2 bis 24,6 Proc. Mellinsäure ergeben.

Das *gallusgerbsaure Morphin.* — Ein weisses Gerinnsel, welches sich beim Versetzen eines Morphinsalzes mit frischer Auflösung

---

1) Pasteur, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXVIII. 455.

2) Karmrodt, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXI. 164.

von Gerbsäure niederschlägt. Wenn diese Auflösung schon längere Zeit bereitet ist, trübt sie die Morphinsalze nicht (Berzelius).

Gejodete Derivate des Morphins.

§ 2130. *Jodomorphin*[1], $4\,C_{34}\,H_{19}\,NO_6,\,3\,I_2$ (?). — Ein Gemenge von gleichen Theilen Jod und Morphin löst sich vollständig beim Kochen; die braune Flüssigkeit ist sauer und setzt bei freiwilligem Verdunsten Jodomorphin als röthlichbraune Substanz ab; die Mutterlauge liefert Krystalle von jodwasserstoffsaurem Morphin. Man erhält auch Jodomorphin, wenn man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Morphin Jod setzt und die Flüssigkeit erwärmt. Unlöslich in der Kälte in sauren oder alkalischen Flüssigkeiten, löst es sich in der Wärme und schlägt sich beim Erkalten nieder; die filtrirten Flüssigkeiten enthalten nur Spuren von Morphin.

Das Jodomorphin enthält:

	Pelletier.	Berechnet.
Jod[2]	35,34	39,87.

Wenn man Jodomorphin mit Quecksilber abreibt und die Berührung durch etwas Alkohol unterstützt, so verliert es seine Farbe beinahe gänzlich und das Quecksilber ist in Jodür verwandelt. Die Masse in Alkohol aufgenommen giebt eine schwach ambrafärbige, die beim Abdampfen eine amorphe Masse von falber Farbe absetzt. Diese Substanz scheint zuerst geschmacklos zu sein, entwickelt aber bald einen brennenden und anhaltenden Geschmack. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, aber kochendes löst eine merkliche Menge davon auf. In Alkohol ist es leichter löslich. Es ist leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten, selbst in ganz schwachem Ammoniak, unlöslich aber in Säuren. Bei Behandlung mit salpetersaurem Silber giebt es viel Jodid. Beim Erwärmen schmilzt es und zersetzt sich nachher unter Entwicklung von Ammoniak ohne Spur von Jod.

Die vorhergehende Substanz enthält stets veränderliche Mengen von Jodquecksilber.

Methyl-, Aethyl-Derivate des Morphins.

§ 2131. Jodmethyl und -Aethyl wirken auf das Morphin, indem

---

1) Pelletier (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. 185.

2) Bestimmt durch salpetersaures Silber.

sie neue jodwasserstoffsaure Basen bilden [1], welche Morphin darstellen, worin 1 Atom Wasserstoff durch Methyl oder Aethyl ersetzt ist.

Das *jodwasserstoffsaure Aethyl-Morphin*, $C_{34} H_{18} (C_2 H_3) NO_6$, $HI + 2$ Aq., erzeugt sich schnell als krystallinisches Pulver durch die Wirkung eines Gemenges von Jodmethyl, Morphin und Alkohol. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in farblosen rectangulären Nadeln ab. Die Krystalle enthalten 4,04 Procent = 2 Atome Wasser, das sie bei 100° verlieren, sie enthalten:

	How.	Berechnet.
Kohlenstoff	50,47	50,57
Wasserstoff	5,36	5,15
Jod	29,66	29,57.

Mit Silberoxyd behandelt liefert dieses Salz eine braune amorphe Masse; dieselbe wird schnell angegriffen durch Jodmethyl.

Das *jodwasserstoffsaure Aethyl-Morphin* enthält $C_{34} H_{18} (C_4 H_5)$ NO_6, $HI +$ Aq. Um es zu erhalten, erwärmt man in einer geschlossenen Röhre im Wasserbad ein Gemenge von fein gepulvertem Morphin, Jodäthyl und etwas absolutem Alkohol sechs Stunden lang. Wenn die Reaction beendigt ist, hat man nach dem Erkalten eine weisse krystallinische Masse, wovon man hierauf den Ueberschuss von Jodäthyl trennt. Nachdem man die Masse mit etwas Alkohol gewaschen hat, löst man sie in siedendem Wasser; dieses scheidet beim Abkühlen feine Nadeln ab, welche 1,98 Proc. = 1 Atom Krystallwasser enthalten. Das getrocknete Salz enthält:

	How.	Berechnet.
Kohlenstoff	51,45	51,71
Wasserstoff	5,74	5,44
Jod	28,59	28,81.

Das *jodwasserstoffsaure Aethyl-Morphin* ist schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in gewöhnlichem Alkohol, leicht löslich in siedendem Wasser und unveränderlich an der Luft. Seine wässrige Lösung wird weder durch Kali, noch durch Ammoniak gefällt [2]. Silberoxyd zersetzt es vollständig; die filtrirte Flüssigkeit ist gefärbt,

---

1) How (1853), The Quart. Journ. of the Chemic. Soc. VI. 125. Im Auszug Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVIII. 336.

2) Dieses Verhalten scheint anzuzeigen, dass die Basis des jodwasserstoffsauren Aethylmorphins dem Hydrat des Teträthyl-Ammoniums entspricht. Die Gruppirung

sehr ätzend und hinterlässt beim Abdampfen eine sehr dunkel gefärbte amorphe Masse.

Das *jodwasserstoffsaure Amyl-Morphin* ist noch nicht dargestellt worden. Wenn man Morphin mit Chloramyl 14 Tage lang mit etwas Alkohol erhitzt, hat man nur Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Morphin erhalten und ohne Zweifel auch Amylhydrat (gebildet auf Kosten des Krystallwassers des Morphins).

Codeïn und seine Verbindungen.

§ 2132. Codeïn, $C_{36}H_{21}NO_6 + 2Aq.$ — Robiquet[1]) erhielt diese Basis zugleich mit dem Morphin bei Behandlung des Opiums nach dem Verfahren von Robertson. Die concentrirte Infusion des Opiums wird durch Chlorcalcium zersetzt; dadurch fällt mekonsaurer Kalk nieder, den man durch Filtriren trennt und chlorwasserstoffsaures Codeïn und Morphin bleiben in Auflösung. Man verdampft die Flüssigkeit zur Krystallisation und reinigt die Krystalle durch Thierkohle. Das Product wird hierauf in Wasser aufgelöst und durch Ammoniak gefällt; dies scheidet den grössten Theil des Morphins ab, der auf einem Filter gesammelt wird und lässt sämmtliches Codeïn in Auflösung. Man verdampft die Flüssigkeit im Wasserbad bis das überschüssige Ammoniak verjagt ist; was noch an Morphium gelöst ist, fällt dabei gleichfalls nieder. Hierauf concentrirt man die Salzlösung und fällt sie durch Aetzkali; der Niederschlag von Codeïn wird gewaschen, getrocknet und in Aether gelöst, der es in Krystallen abscheidet.

Nach den Beobachtungen von Anderson macht das Codeïn nur $^1/_{20}$ bis $^1/_{16}$ des Morphins aus; es ist in der ammoniakalischen Flüssigkeit mit einer gewissen Menge Salmiak gemengt, den man durch Kali zersetzen muss, um das Codeïn zu erhalten. Es ist jedoch gut, die Flüssigkeit zuvor zur Krystallisation zu verdampfen und die ausgeschiedenen Krystalle auszupressen, wobei der grösste Theil des Salmiaks, als das löslichere von beiden Salzen, in Auflösung bleibt.

$C_{34}H_{19}O_6$ im Morphin in Verbindung mit Stickstoff scheint demnach das Aequivalent von 3 Atomen Wasserstoff zu sein.

1) Robiquet (1832), Ann. de Chim. et de Phys. LI. 259. Ann. der Chim. u. Pharm. V. 106. — Couerbe, Ann. de Chim. et de Phys. LIX. 158. — Regnault XXVI. 44. — Gerhardt, Revue scientif. X. 203. — Anderson, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVI. 341 u. Compt. rend. des trav. de Chim. 1850, S. 321.

Das Wort Codeïn kommt vom griechischen κώδη, Mohnkopf.

Man kann dieses Salz ganz beseitigen, wenn man die Krystallisation mehrmals wiederholt und die Krystalle, welche man hierauf erhält, sind reines chlorwasserstoffsaures Codeïn; wenn es sich indessen darum handelt, sämmtliches Codeïn auszuziehen, wäre es nicht zweckmässig, die Operation so weit zu führen, indem der Unterschied in der Auflöslichkeit beider Salze so gering ist, dass man zu viel Codeïn verlieren würde; wiederholt man dagegen die Krystallisation nicht über ein gewisses Maass, so findet gar kein Verlust statt, und der grösste Theil des Salmiaks ist beseitigt, was die ferneren Operationen wesentlich erleichtert. Man löst hierauf die Krystalle in kochendem Wasser und fügt concentrirte Aetzkalilösung in Ueberschuss zu; das Codeïn schlägt sich hierauf zum Theil als eine ölartige Masse nieder, die allmälig erstarrt, zum Theil scheidet es sich in krystallisirtem Zustand beim Erkalten der Flüssigkeit ab. Diese liefert beim Abdampfen eine neue Menge Krystalle; zuletzt, wenn die Mutterlauge auf ein ganz kleines Volum gebracht ist, erstarrt sie beim Erkalten zu langen, seidenglänzenden Nadeln von Morphin, das der Kaliüberschuss in Lösung gehalten hatte. Eine gewisse Menge des Morphins scheint jeder Zeit mit dem Codeïn in Lösung zu bleiben; wenigstens hat es Anderson in allen Mutterlaugen gefunden, die er untersuchte.

Die auf angegebene Weise mit Kali niedergeschlagenen Krystalle des Codeïns sind stets mehr oder weniger gefärbt. Man reinigt sie durch Auflösen in Salzsäure, Aufkochen mit Thierkohle und Wiederfällen durch einen schwachen Ueberschuss von Kali. Man löst den Niederschlag wieder in Aether auf, um das Morphin abzuscheiden, welches ihm noch anhängen könnte; wasserhaltiger Aether ist zu diesem Behuf am besten; ist der Aether verdampft, so bleibt eine syrupartige Masse zurück, die nicht krystallisirt. Wenn der Aether wasserfrei ist, löst er das Codeïn weit schwieriger und giebt bei der Verdampfung kleine Krystalle von wasserfreiem Codeïn.

Winckler[1]) empfiehlt zur Darstellung des Codeïns auf folgende Weise zu verfahren: man erschöpft das Opium mit kaltem Wasser, fällt das Morphin mit Ammoniak, hierauf die Mekonsäure durch Chlorcalcium und endlich die färbenden Substanzen durch basisch essigsaures Blei. Nachdem man den Ueberschuss des Bleies durch Schwefelsäure weggenommen hat, fügt man zur filtrirten Flüssigkeit einen

---

1) Winckler, Repert. f. Pharm. XLIV. 459.

Ueberschuss von Aetzkali und überlässt das Gemenge dem Zutritt der Luft, bis es mit Kohlensäure gesättigt ist. Sodann schüttelt man mit Aether, der sich des Codeïns bemächtigt.

Merck [1]) fällt das Gemenge von salzsaurem Morphin und Codeïn mit Natron, behandelt den Niederschlag mit kaltem Alkohol, sättigt die alkoholische Lösung mit Schwefelsäure, nimmt den Alkohol durch Destillation weg und setzt zum Rückstand kaltes Wasser, bis Trübung eintritt. Hierauf filtrirt er, verdampft das Filtrat zur Syrupconsistenz und schüttelt den Rückstand mit überschüssigem Kali und Aether. Dieser löst das Codeïn und scheidet es durch freiwillige Verdunstung wieder ab; man reinigt es mit Alkohol von einer ölartigen Substanz, die es verhindert zu krystallisiren.

§ 2133. Das Codeïn lässt sich im Zustande des Hydrats und wasserfrei erhalten. Die Krystalle des ersteren enthalten 6 Procent 2 Atome Krystallwasser (5,7 Proc. nach Liebig) und gehören dem rhombischen System an [2]). (Aus Alkohol krystallisirt zeigen sie die Combination $\infty P . oP . \bar{P}\infty . \breve{P}\infty$; und aus Wasser die Combination $\infty P . \breve{P}\infty . {}^1/_2 \breve{P}\infty$. Neigung der Flächen, $\infty P : \infty P = 87^\circ 40'$; $\bar{P}\infty : oP = 141^\circ 37'$; $\breve{P}\infty : oP = 140^\circ 23'$; ${}^1/_2 \breve{P}\infty : oP = 157^\circ 25'$. Parallel spaltbar oP.) Die wasserfreien Krystalle scheiden sich aus wasserfreiem Aether als rectanguläre Oktaëder ab mit sehr starker Abstumpfung parallel der Grundfläche und einigen andern Abänderungen; sie schmelzen bei 150°.

Das Codeïn ist im Wasser bedeutend leichter auflöslich als Morphin, besonders in kochendem; 100 Theile Wasser von 15° lösen 1,26 Th. Mit einer unzureichenden Menge Wasser erhitzt, schmilzt es zur ölartigen Masse, die sich an den Grund der Flüssigkeit begiebt. Alkohol und gewöhnlicher Aether lösen es leicht auf. Die alkoholische Auflösung des Codeïns kehrt die Polarisationsebene des Lichtes beträchtlich nach links [3]); $[\alpha]j = -118^\circ 2'$; Säuren ändern dieses Drehungsvermögen kaum.

Es ist nicht ganz unlöslich in Kali. Es ist auflöslich in Ammoniak, doch nicht mehr als in reinem Wasser.

---

1) Merck, Ann. der Chem. u. Pharm. XI. 279.

2) Miller, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVII. 380. — Kopp, Einleit. in die Krystall. S. 266.

3) Bouchardat u. Boudet, Journ. de Pharm. [3] XXIII. 293.

Das krystallisirte Codeïn enthält:

	Gerhardt.		Berechnet.
Kohlenstoff	67,77	67,87	68,13
Wasserstoff	7,59	7,33	7,25
Stickstoff	„	„	4,41
Sauerstoff	„	„	20,21
			100,00.

Getrocknet enthält es:

	Robiquet.	*Couerbe.*		*Regnault.*	*Gregory. Will.*		
Kohlenstoff	70,36	71,59	72,10	73,31	72,93	73,18	73,27
Wasserstoff	7,58	7,12	7,17	7,19	7,23	7,23	7,25
Stickstoff	5,35	5,23	„	4,89	4,89	4,82	„
Sauerstoff	„	„	„	„	„	„	„

	Anderson.				Berechnet.
Kohlenstoff	71,91	72,02	72,02	72,00	72,24
Wasserstoff	7,05	7,04	7,04	7,16	7,02
Stickstoff	4,41	4,60	4,50	„	4,68
Sauerstoff	„	„	„	„	16,06
					100,00.

Das Codeïn ist eine starke Basis und stellt rasch die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her, es fällt die Oxyde des Bleies, Kupfers, Eisens, Kobalts, Nickels und andrer Metalle aus ihren Auflösungen.

Wenn man das Codeïn in überschüssiger Schwefelsäure von mittler Stärke auflöst und die Lösung im Sandbad digerirt, verdunkelt sich allmälig seine Farbe und giebt nach einiger Zeit mit kohlensaurem Natron einen Niederschlag, was die Salze des Codeïns nicht thun. Der so erhaltene Niederschlag ist modificirtes oder amorphes Codeïn, ähnlich dem, welchen man aus Chinin mit überschüssiger Säure erhält. Wenn man mit Sorgfalt die Temperatur des Gemenges von Codeïn und Schwefelsäure leitet, so lässt sich das amorphe Codeïn in reinem Zustand erhalten. Wenn man die Wirkung eine Zeit lang unterhalten hat, so setzt man kohlensaures Natron hinzu, sammelt den so erhaltenen grauen Niederschlag auf dem Filter, wäscht ihn mit Wasser, löst ihn in Alkohol und fällt die Auflösung mit Wasser. So dargestellt, ist es ein graues Pulver mit einem mehr oder weniger grünlichen Reflex, unlöslich in Wasser, leicht auflöslich in Weingeist, aber durch Aether wieder daraus fällbar. Es schmilzt

bei 100° zur schwarzen harzigen Masse. Es löst sich leicht in Säuren zu amorphen Salzen, die beim Abdampfen zu braunen Harzmassen verdampfen.

Wenn man die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Codeïn verlängert, so erhält man eine dunkelgrüne Masse, ähnlich der, welche Morphin und Narkotin unter denselben Umständen liefern.

Salpetersäure liefert, je nach ihrer Concentration, eine Nitrobase (§ 2139) oder ein gelbes Harz, löslich in Alkalien.

Chlor und Brom greifen das Codeïn an und bilden damit neue gechlorte oder gebromte Basen (§ 2135).

Jod wirkt auf das Codeïn unter Bildung einer eigenthümlichen Verbindung (§ 2138).

Wenn man das Codeïn mit Kalihydrat behandelt bei gelinder Wärme, so liefert es mehrere flüchtige Basen, unter denen man Methylamin und das ihm homologe Tritylamin bemerkt; es entwickelt sich auch Ammoniak in veränderlicher Menge je nach den Umständen der Operation. Man erhält gleichfalls in kleiner Menge eine krystallisirte flüchtige Basis. Der Rückstand ist braun oder schwarz. Diese Producte sind mehr das Resultat einer zerstörenden Wirkung, als einer einfachen Metamorphose.

Die alkoholische Lösung des Codeïns absorbirt Cyangas und erzeugt Cyanocodeïn (§ 2140).

Jodäthyl greift das Codeïn in der Wärme an und bildet damit jodwasserstoffsaures Aethylcodeïn (§ 2141).

Das Codeïn hat eine heftige Wirkung auf den thierischen Organismus. In einer Gabe von 2 bis 3 Decigramm bewirkt das salpetersaure Codeïn eine ähnliche Erregung des Geistes, wie die berauschenden Gifte, begleitet von einem Jucken über den ganzen Körper. Diesem Zustand folgt nach einigen Stunden eine unbehagliche Abspannung mit Ekel und zuweilen Erbrechen (Gregory). Einige französische Aerzte benützen das Codeïn als Beruhigungsmittel; es verschafft den Kranken, wie man angiebt, einen wohlthätigen, ruhigen Schlaf, dem nicht jene Schwere des Kopfes folgt, wie beim Gebrauche des Morphins.

§ 2134. *Salze des Codeïns.* — Die Säuren lösen das Codeïn leicht, indem sie damit grossentheils krystallisirbare Salze bilden. Diese Salze schmecken sehr bitter, werden von Salpetersäure nicht geröthet und von den Eisensalzen nicht gebläut. Kali fällt daraus Co-

deïn; Ammoniak fällt sie nicht unmittelbar und erst nach einiger Zeit kommt es zur Abscheidung kleiner durchsichtiger Krystalle von Codeïn.

Galläpfelinfusion fällt sie unmittelbar.

Die Analyse einer grossen Zahl der Codeïnsalze verdanken wir Anderson.

Chlorwasserstoffsaures Codeïn, $C_{36} H_{21} NO_6$, HCl + 4 Aq. — Man erhält es leicht durch Sättigung von verdünnter warmer Salzsäure mit Codeïn. Wenn die Auflösung hinreichend concentrirt ist, so erstarrt sie fast ganz beim Erkalten; wenn sie verdünnter ist, setzt sich das Salz in strahligen Gruppen ab, welche aus kurzen Nadeln bestehen, die unter dem Mikroskop als vierseitige Prismen mit zugeschärften Enden erscheinen. Man erhält es nie in grossen Krystallen, selbst wenn man mit grossen Quantitäten arbeitet. Diese Krystalle lösen sich in ihrem zwanzigfachen Gewichte Wasser von 15°,5 und in weniger als ihrem gleichen Gewichte kochendem Wasser.

Sie verlieren bei 100° 1 Atom Wasser, die drei andern Atome entweichen erst bei 121°, allein das Salz verliert dabei zugleich Säure und reagirt nun alkalisch.

Chlorplatinsaures Codeïn, $C_{36} H_{21} NO_6$, HCl, $PtCl_2$ + 4 Aq. — Es entsteht, wenn man Platinchlorid zu einer mässig concentrirten Lösung von chlorwasserstoffsaurem Codeïn setzt; es schlägt sich dann als blassgelbes Pulver nieder. Wenn man den Niederschlag in der Flüssigkeit lässt, oder noch besser, wenn man ihn auf einem Filter sammelt und feucht erhält, fängt er an, sein Aussehen zu verändern, es erscheinen dunklere Flecken und das Salz verwandelt sich allmälig in eine krystallinische Masse von orangegelber Farbe. Dieses Salz hat die angegebene Zusammensetzung. Die Flüssigkeit, welche durch das Filter geht, setzt in der Ruhe eine kleine Menge grösserer Krystalle ab.

Wenn man Platinchlorid zu einer mehr verdünnten Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Codeïn setzt, fällt sie nicht unmittelbar nieder, sondern krystallisirt nach einiger Zeit in seidenglänzenden Nadeln. Dieses Salz löst sich in kochendem Wasser, indem es sich zum Theil verändert.

Das chlorplatinsaure Codeïn enthält 4 Atome Krystallwasser, wovon drei (4,99 Proc.) bei 100° entweichen; das letzte Atom entweicht bei 121°, während sich zugleich das Salz etwas verändert.

Bei 100° getrocknet ergab es bei der Analyse:

	Anderson.			Liebig [1]).	Berechnet.
Kohlenstoff	41,70	42,36	41,70	„	42,70
Wasserstoff	4,49	4,62	5,01	„	4,47
Platin	19,31	19,14	18,92	19,8	19,19.

Das *chlorpalladiumsaure Codeïn.* — Gelber Niederschlag, welcher sich beim Sieden unter Abscheidung von metallischem Palladium zersetzt.

Das *chlorquecksilbersaure Codeïn.* — Man erhält es mittelst Quecksilberchlorid und Lösung von chlorwasserstoffsaurem Codeïn. Es ist ein weisser Niederschlag, der sich in kochendem Wasser und Alkohol auflöst und sich beim Erkalten in sternförmigen Gruppen abscheidet.

Das *überchlorsaure Codeïn.* — Wenn man das Codeïn mit wässriger Ueberchlorsäure sättigt, so erhält man seidenglänzende Nadeln, in Büscheln gruppirt, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Dieses Salz explodirt beim Erhitzen [2]).

Das *jodwasserstoffsaure Codeïn*, $C_{36}H_{21}NO_6$, HI + 2 Aq. — Man erhält es, indem man Codeïn in Jodwasserstoffsäure auflöst und erkälten lässt. Es setzt sich in langen dünnen Nadeln ab, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen, wenn sie hinreichend concentrirt ist. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, wovon es ungefähr sein sechzigfaches Gewicht erfordert, aber es ist sehr leicht löslich in kochendem Wasser. Es verliert bei 100° kein Wasser.

Das *jodsaure Codeïn.* — Man erhält es in abgeplatteten Nadeln in fächerförmigen Gruppen; es ist so leicht löslich, dass es nur bei Ueberschuss von Säure krystallisirt (Pelletier).

Das *schwefelsaure Codeïn*, 2 $C_{36}H_{21}NO_6$, S_2O_6, 2 HO + 10 Aq. — Das neutrale schwefelsaure Codeïn krystallisirt in strahlenförmigen Gruppen, welche aus langen Nadeln bestehen, oder durch freiwilliges Verdunsten in abgeplatteten Prismen. Es löst sich in seinem dreissigfachen Gewichte kaltem Wasser, ist aber leicht löslich in der Wärme. In reinem Zustand ist es indifferent gegen Pflanzenfarben, es hält gerne eine kleine Menge Säure zurück, die man durch wiederholte Krystallisation beseitigen kann.

Die Krystalle des schwefelsauren Codeïns gehören dem rhom-

---

1) Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. XXVI. 46.
2) Bödeker d. j. ebend., LXXI. 63.

bischen System an[1]). (Combination des verticalen Prismas ∞P und des horizontalen $\breve{P} \infty$ mit der Veränderungsfläche $\infty \breve{P} \infty$. Neigung der Flächen, $\infty P : \infty P = 151^\circ\, 12'$; $\infty \breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 113^\circ\, 45'$; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 133^\circ\, 30'$; $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 104^\circ\, 24'$. Parallel spaltbar $\infty \breve{P} \infty$.)

Das *chromsaure Codeïn*. — Man erhält es leicht in schönen Nadeln.

Das *phosphorsaure Codeïn*, $C_{36}H_{21}NO_6, PO_5, 3\,HO + 3\,Aq$. — Wenn man gewöhnliche Phosphorsäure mit pulverförmigem Codeïn sättigt, erhält man eine Flüssigkeit, die durch Concentriren nicht zum Krystallisiren zu bringen ist, die aber durch Zusatz von starkem Alkohol sogleich Krystalle niederschlägt. Es bildet Blättchen oder kurze Prismen und ist leicht löslich in Wasser, aber die Lösung liefert keine Krystalle.

Es scheinen noch andere Phosphate des Codeïns zu existiren.

Das *salpetersaure Codeïn*, $C_{36}H_{21}NO_6, NO_6\,H$. — Man erhält es, wenn man Salpetersäure von 1,06 langsam zu Codeïnpulver setzt, aber sorgfältig einen Säureüberschuss vermeidet, da die Basis davon rasch zersetzt wird. Das salpetersaure Codeïn löst sich leicht in kochendem Wasser und setzt sich beim Erkalten in kleinen prismatischen Krystallen ab. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es und gesteht beim Erkalten zur braunen harzigen Masse; stärkere Hitze zersetzt es unter Bildung einer voluminösen, schwer verbrennbaren Kohle.

Das *cyanwasserstoffsaure Codeïn* ist ein nicht krystallisirbares Salz.

Wenn man eine alkoholische Lösung von Codeïn in Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure mischt, erhält man einen weissen Niederschlag, der nach einiger Zeit in Nadeln krystallisirt; er ist auflöslich in Ueberschuss von Ferrocyanwasserstoffsäure.

Wässrige Auflösung von Ferridcyankalium giebt mit chlorwasserstoffsaurem Codeïn nach einiger Zeit eine krystallinische, leicht veränderliche Verbindung.

Das *sulfocyanwasserstoffsaure Codeïn*, $C_{36}H_{21}NO_6, CyH\,S_2 + Aq$. — Man erhält es leicht, wenn man die Auflösungen von

1) Miller, a. a. O.

chlorwasserstoffsaurem Codeïn und Sulfocyankalium mischt, oder alkoholische Lösung von Codeïn mit mässig concentrirter Sulfocyanwasserstoffsäure sättigt. Es setzt sich langsam in strahligen Nadeln ab, die bei 100° schmelzen. Das Salz verliert bei 100° 2,45 = 1 Atom Krystallwasser (Anderson).

Das *oxalsaure Codeïn*, $2 C_{36} H_{21} NO_6, C_4 O_6, 2 HO + 6 Aq.$ — Das Neutralsalz scheidet sich beim Erkalten seiner warm gesättigten Lösung ab in kurzen Prismen und bisweilen in Blättchen. Es erfordert sein dreissigfaches Gewicht Wasser von 15°,5 zur Lösung und ungefähr die Hälfte seines Gewichts kochendes Wasser. Auf 100° erhitzt, verliert es sein Krystallwasser; gegen 121° bräunt es sich und bei höherer Temperatur zersetzt es sich ganz.

Das *weinsaure Codeïn* ist ein nicht krystallisirbares Salz.

Gechlorte und gebromte Derivate des Codeïns.

§ 2135. *Chlorcodeïn* [1], $C_{36} H_{20} Cl NO_6 + 3 Aq.$ — Die unmittelbare Einwirkung des Chlors auf Codeïn liefert zusammengesetzte Producte. Wenn man einen Strom Chlor in eine wässrige Lösung des Codeïns leitet, bräunt sich die Flüssigkeit und wird bald sehr dunkelgefärbt bis schwarz. Ammoniak fällt aus dieser Auflösung eine amorphe harzige Basis.

Genauere Resultate erhält man bei Anwendung eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure.

Man löst eine hinreichende Menge Codeïn in Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure, die bis 65 oder 70° verdünnt ist. Man setzt dann chlorsaures Kali als feines Pulver zu und schüttelt die Lösung um. Nach einigen Minuten untersucht man mit Ammoniak eine Probe der Flüssigkeit, um zu sehen, ob ein Niederschlag entsteht, unterhält die Einwirkung, bis man einen Niederschlag erhält, und fällt dann das Chlorcodeïn durch einen schwachen Ueberschuss von Ammoniak. Der Erfolg dieses Versuches erfordert dieselben Vorsichtsmassregeln wie die Darstellung des Nitrocodeïns. Wenn man die Einwirkung nicht bei Zeiten hemmt, so erhält man die Producte einer secundären Zersetzung.

Das Chlorcodeïn schlägt sich als krystallinisches silbergraues

---

1) Dollfuss, Ann. der Chemie u. Pharm. LXV. 217. Anderson (1850), a. a. O.

Pulver nieder, ähnlich dem Bromcodeïn; es ist gewöhnlich gelblich und die Flüssigkeit, woraus es sich abgeschieden hat, ist roth gefärbt, durch eine kleine Menge von Producten einer weiteren Zersetzung. Es hält auch eine kleine Menge Codeïn zurück, wovon man es reinigt, indem man es in Salzsäure auflöst, mit Thierkohle erhitzt und neuerdings mit Ammoniak fällt; sodann krystallisirt man aus Alkohol.

Das Chlorcodeïn ist schwer löslich in siedendem Wasser und setzt sich beim Erkalten in kleinen Prismen ab, ganz ähnlich denen des Bromcodeïns und denselben wahrscheinlich isomorph. Es ist sehr leicht löslich in starkem Alkohol, zumal in heissem, und wenig löslich in Aether. Es enthält 7,48 Proc. = 3 Atome Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

Getrocknet enthält es:

	Anderson.		Berechnet.
Kohlenstoff	65,00	64,62	64,76
Wasserstoff	6,22	6,08	5,99
Chlor	10,32	,,	10,64
Stickstoff	,,	,,	4,19
Sauerstoff	,,	,,	14,42
			100,00.

Das Chlorcodeïn löst sich in der Kälte ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure, aber die Hitze verkohlt die Lösung. Salpetersäure löst es auf und die Auflösung zersetzt sich beim Sieden, doch bei weitem nicht so leicht, wie die des Codeïns; es entwickelt sich alsdann salpetrige Säure nebst einem sehr stechenden Dampf.

Die *Salze des Chlorcodeïns* sind in ihren Eigenschaften ganz ähnlich denen des Bromcodeïns.

Das *chlorwasserstoffsaure Chlorcodeïn* krystallisirt in zusammengehäuften Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Das *chlorplatinsaure Chlorcodeïn*, $C_{36}H_{20}ClNO_6$, HCl, $PtCl_2$ (bei 100°) erhält man auf die gewöhnliche Weise als blassgelben Niederschlag, kaum löslich in Wasser. Es enthält:

	Anderson.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,30	40,02
Wasserstoff	4,09	3,89
Platin	18,29	18,28.

Das *schwefelsaure Chlorcodeïn*, $2C_{36}H_{20}ClNO_6$, S_2O_6, 2HO + 8Aq. scheidet sich aus der heiss bereiteten Auflösung in strahligen

Gruppen von kurzen Prismen ab, die sich sehr leicht in siedendem Wasser und Alkohol auflösen.

§ 2136. *Bromcodeïn*[1], $C_{36}H_{20}BrNO_6 + 3Aq$. — Um diese Verbindung darzustellen, fügt man allmälig und in kleinen Mengen Bromwasser zu Codeïnpulver. Die Basis löst sich augenblicklich und die Flüssigkeit verliert die Bromfarbe, nimmt aber eine charakteristische röthliche Farbe an. Nach Hinzufügung einer gewissen Quantität Bromwasser beobachtet man die Bildung kleiner Krystalle, welche bromwasserstoffsaures Bromcodeïn sind; doch bemerkt man dieselbe nur, wenn das Bromwasser ganz gesättigt ist, und sie setzen sich nur in kleiner Menge ab, das Uebrige bleibt in Auflösung. Wenn alles Codeïn gelöst ist, setzt man Ammoniak zu und das Bromcodeïn schlägt sich unmittelbar als silbergraues Pulver nieder. Es enthält in diesem Zustand eine gewisse Menge unverändertes Codeïn. Man sammelt es auf einem Filter und nachdem man es mehreremal mit kaltem Wasser gewaschen hat, löst man es in Salzsäure auf; man fällt es hierauf mit Ammoniak und krystallisirt es aus siedendem Alkohol.

Das Bromcodeïn ist kaum löslich in kaltem Wasser; siedendes Wasser löst etwas mehr und scheidet es beim Erkalten ab in kleinen Prismen mit zugeschärften Enden. Es ist leicht löslich in Alkohol, besonders in siedendem; man erhält es am besten krystallisirt in einem mit seinem gleichen Volum Wasser verdünnten Alkohol. Die Krystalle sind stets sehr klein, aber weiss; sie enthalten 6,66 Proc. = 3 Atome Wasser, welche bei 100° entweichen. Es ist kaum in Wasser auflöslich.

Getrocknet enthält es:

	Anderson		Berechnet.
Kohlenstoff	57,67	57,21	57,14
Wasserstoff	5,44	5,44	5,29
Brom	21,56	,,	21,16
Stickstoff	,,	,,	3,70
Sauerstoff	,,	,,	12,71
			100,00.

Es schmilzt in der Hitze zur farblosen Flüssigkeit, welche etwas über dem Schmelzpunkt zerstört wird. Es löst sich in der Kälte in Schwefelsäure und die Auflösung färbt sich dunkel beim Erhitzen.

1) Anderson (1850), a. a. O.

Von Salpetersäure wird es angegriffen, doch bei weitem nicht so heftig wie Codeïn.

Das *chlorwasserstoffsaure Bromcodeïn* erhält man in strahligen Nadeln ähnlich dem entsprechenden Salze des Codeïns.

Das *chlorplatinsaure Bromcodeïn*, $C_{36}H_{20}BrNO_6$, HCl, $PtCl_2$ (bei 100°) schlägt sich als blassgelbes Pulver nieder, unlöslich in Wasser und Alkohol (gefundenes Platin 16,98 Proc.; berechnet 16,89 Proc.).

Das *bromwasserstoffsaure Bromcodeïn*, $C_{36}H_{20}BrNO_6$, HBr + 2 Aq., bildet kleine Prismen, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser. Es enthält 2 Atome Wasser, die bei 100° nicht entweichen.

§ 2137. *Tribromcodeïn*[1], $C_{36}H_{18}Br_3NO_6$. — Wenn man mit dem Zusatz des Bromwassers fortfährt bis über den Punkt, wo sich das Bromcodeïn bildet, so tritt ein neuer Process ein; es erscheint ein hellgelber Niederschlag, der sich anfangs wieder in der Flüssigkeit auflöst, nach einer gewissen Zeit aber bleibend wird und allmälig zunimmt, bis eine grosse Menge Brom verbraucht ist; zuletzt bildet sich kein Niederschlag mehr. Lässt man jedoch die Flüssigkeit bis am folgenden Tag stehen, so bildet sich noch ein Niederschlag; wenn man so lange Brom hinzufügt, als Niederschlag entsteht, und überlässt die Flüssigkeit nochmals sich selbst, so erhält man einen neuen Niederschlag ganz ähnlich dem vorigen; man setzt so die Operationen Tag für Tag sehr lange Zeit fort. Der gelbe Niederschlag, der sich so erzeugt, bildet das anderthalbbromwasserstoffsaure Tribromcodeïn. Man sammelt es auf einem Filter und wäscht es mit Wasser, worin es sich sehr wenig löst.

Um die Basis zu erhalten, löst man dieses Salz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und setzt Ammoniak zu: Das Tribromcodeïn schlägt sich unmittelbar als flockiges Pulver nieder, das man mit Wasser auswäscht und durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigt.

Das Tribromcodeïn enthält man so als einen flockigen Niederschlag, völlig amorph und in trocknem Zustande mehr oder weniger grau gefärbt. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, aber sehr leicht löslich in Alkohol. Es ist in der Kälte schwer löslich in Chlorwasserstoff-

1) Anderson (1850), a. a. O.

säure, aber weit leichter löslich beim Sieden; es scheint sich jedoch zum Theil zu zersetzen, denn es bleibt immer eine kleine Menge davon ungelöst.

Es enthält bei 100°

	Anderson.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,69	40,27
Wasserstoff	3,66	3,35
Brom	44,68	44,77
Stickstoff	,,	2,61
Sauerstoff	,,	9,00
		100,00.

Auf Platinblech erhitzt bräunt sich das Tribromcodeïn und zersetzt sich vollständig beim Schmelzpunkt unter Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle.

Die *Salze des Tribromcodeïn* sind in Wasser sehr wenig löslich und amorph.

Das *chlorplatinsaure Tribromcodeïn*, $C_{36}H_{18}Br_3NO_6$, HCl, $PtCl_2$ (bei 100°) bildet ein gelblich braunes Pulver, löslich in Wasser und Alkohol (gefundenes Platin 13,07; berechnet 13,29 Proc.).

Das *anderthalbbromwasserstoffsaure Tribromcodeïn*, 2 $C_{36}H_{18}Br_3NO_6$, 3 HBr (bei 100°) bildet ein hellgelbes Pulver, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, siedendes nimmt mehr davon auf und scheidet es beim Erkalten unverändert ab. Es enthält:

	Anderson.		Berechnet.
Kohlenstoff	32,24	32,18	32,84
Wasserstoff	2,83	2,86	2,96
Brom	55,03	,,	54,75.

Gejodete Derivate des Codeïns.

§ 2138. *Jodcodeïn* [1]), 2 $C_{36}H_{21}NO_6$, 3 I_2. Man stellt diese Verbindung dar durch Auflösung gleicher Theile Jod und Codeïn in so wenig Alkohol als möglich, mischt die Lösungen und lässt das Gemenge stehen. Das Jodcodeïn setzt sich früher oder später ab, je nach dem Grad der Concentration des Gemenges. Wenn man kaltgesättigte Auflösungen anwendet, so erscheinen die Krystalle nach einigen Stunden; mit verdünnten Auflösungen dauert es länger.

1) Anderson, a. a. O. The Edinb. new Philos. Journ., Januar 1851 u. Compt. rend. des trav. de Chim. 1851, S. 103.

Das Jodcodeïn scheidet sich ab als dreiseitige Tafeln, schön rubinroth bei durchfallendem und dunkelviolett in reflectirtem Licht[1]; die Krystalle haben einen schönen Diamant-, fast Metallglanz, wenn sie gut beleuchtet sind. Sie gehören dem triklinischen (klinorhomboidischen) System an. Sie sind unauflöslich in Wasser und Aether, wohl aber in Alkohol, den sie dabei braunroth färben.

Getrocknet im Vacuum enthalten sie:

	Anderson.				Berechnet.
Kohlenstoff	31,84	32,20	32,30	31,96	31,75
Wasserstoff	3,28	3,44	3,50	3,33	3,08
Jod	55,32	,,	,,	,,	56,00.

Das Jodcodeïn verliert Jod bei 100°.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf; aber, wenn man es erwärmt, löst sie es, indem sie sich dabei dunkelbraun färbt. Salpetersäure greift es langsam in der Wärme an.

Siedende Kalilösung zersetzt es, indem es Jod auflöst unter Zurücklassung von Codeïn.

Wenn man einen raschen Strom Schwefelwasserstoffgas durch Jodcodeïnlösung leitet, entfärbt sie sich, setzt Schwefel ab und wird sehr sauer; man erhält hierauf durch Verdampfen Krystalle von jodwasserstoffsaurem Codeïn.

Salpetersaure Silberauflösung fällt es unmittelbar, aber der Niederschlag enthält nicht mehr als gegen $^7/_9$ des Jods, welches in der Verbindung war.

Nitroderivate des Codeïns.

§ 2139. *Nitrocodeïn*[2], $C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6$. — Wenn man concentrirte Salpetersäure auf Codeïn giesst und erhitzt, so entsteht eine heftige Einwirkung: reichliche salpetrigsaure Dämpfe entwickeln sich und die Auflösung färbt sich roth. Wenn man nun die Auflösung im Wasserbad abdampft, erhält man ein gelbes Harz, welches sich mit rother Farbe in Kali und Ammoniak auflöst. Wenn man hinreichend verdünnte Salpetersäure anwendet, so erhält man ein anderes Product, nämlich Nitrocodeïn.

---

1) Vergl. über die optischen und krystallographischen Charaktere des Jodcodeïns: Haidinger, Poggend. Ann. LXXX. 533.

2) Anderson (1850), a. a. O.

Die Darstellung dieser Basis ist ziemlich schwierig, denn die Berührung der Salpetersäure, selbst sehr verdünnter, verändert es rasch. Die Operation gelingt am besten mit Säure von 1,060 spec. Gew. Man erhitzt diese Säure in einem Ballon, ohne sie zum Kochen kommen zu lassen, setzt das Codeïn als feines Pulver zu und erhält die Lösung bei gelinder Wärme. Nach einigen Minuten giesst man eine kleine Menge von der Flüssigkeit in ein Probirglas und setzt überschüssiges Ammoniak zu; wenn kein Niederschlag erscheint, unterhält man die Wärme noch länger und macht hierauf eine neue Probe; man wiederholt diese Operationen, bis der Niederschlag nicht mehr zunimmt, wenn man die Säure neutralisirt. Hierauf sättigt man sogleich mit Ammoniak und rührt rasch um; die Flüssigkeit erfüllt sich hierauf mit einem voluminösen Niederschlag von Nitrocodeïn. Die Wirkung erfolgt sehr rasch und die ganze Operation ist in wenig Minuten beendet, so dass der Experimentator grosse Aufmerksamkeit darauf verwenden muss. Es entwickeln sich keine rothen Dämpfe; wenn man deren bemerkt, so ist dies ein sicheres Zeichen, dass die Einwirkung zu weit gegangen ist und dass sich ein Theil des Codeïns in die oben erwähnte harzige Säure verwandelt hat. Es ist alsdann besser, die Wirkung zu unterbrechen, bevor das ganze Codeïn zersetzt ist.

Auf Zusatz von Ammoniak schlägt sich das Nitrocodeïn in Form von sehr kleinen silberglänzenden, schwach gelblichen Blättchen nieder. Man reinigt es, indem man es in Salzsäure auflöst, mit Thierkohle aufkocht und wieder mit Ammoniak fällt; man scheidet so die färbende Substanz und etwas unverändertes Codeïn ab, welches mit den ersten Krystallen niederfiel. Man krystallisirt es hierauf aus verdünntem Alkohol oder aus einem Gemenge von Alkohol und Aether.

Das Nitrocodeïn krystallisirt aus Alkohol in dünnen seidenglänzenden, fahlgelben Nadeln, die sich beim Trocknen zur seidenglänzenden Masse verfilzen. Ein Gemenge von Alkohol und Aether scheidet es beim Verdunsten in kleinen gelblichen Krystallen ab, die sich unter dem Mikroskop als vierseitige Prismen darstellen mit zugeschärften Enden. Es ist wenig löslich in kochendem Wasser, welches es beim Erkalten in kleinen Krystallen absetzt. Es löst sich leicht in kochendem Alkohol, ist jedoch wenig löslich in Aether.

Es enthält:

	Anderson.			Berechnet.
Kohlenstoff	63,10	62,83	62,49	62,79
Wasserstoff	6,04	5,80	5,91	5,81
Stickstoff	,,	,,	,,	8,11
Sauerstoff	,,	,,	,,	23,29
				100,00.

Es löst sich in den Säuren und bildet neutral reagirende Salze, woraus Ammoniak und Kali die Basis als krystallinisches Pulver fällen.

Wenn man es vorsichtig erhitzt, so schmilzt es zur gelben Flüssigkeit, die sich zur stark krystallinischen Masse verdichtet. Höhere Temperatur zersetzt es rasch ohne Flamme mit Hinterlassung einer voluminösen Kohle.

Wenn man das Nitrocodeïn im Wasserbad mit Schwefelwasserstoff, in Alkohol gelöst, behandelt, so nimmt die Auflösung allmälig eine dunkle Farbe an und setzt Schwefel ab. Wenn die Einwirkung beendigt ist, giebt die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak einen braunen, amorphen Niederschlag, welcher in Salzsäure gelöst und gekocht mit Thierkohle, sodann durch Fällung eine eigene Basis (*Azocodeïn*) von blassgelber Farbe liefert, die noch nicht untersucht ist.

Das *chlorwasserstoffsaure Nitrocodeïn* erhält man durch Verdampfen als harzige, nicht krystallisirbare Masse.

Das *chlorplatinsaure Nitrocodeïn*, $C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6$, HCl, $PtCl_2 + 4$ Aq. fällt als gelbes Pulver nieder, unlöslich in Wasser und Alkohol. Es enthält 4 Atome = 6,14 Proc. Wasser, welche es bei 100° verliert. Getrocknet enthält es:

	Anderson.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,11	39,25
Wasserstoff	4,09	3,81
Platin	17,88	17,93.

Das *schwefelsaure Nitrocodeïn*, $2C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6$, S_2O_6, 2HO (bei 100°) erhält man in strahligen Gruppen aus kurzen zugespitzten Nadeln, indifferent gegen Pflanzenfarben und auflöslich in siedendem Wasser.

Das *oxalsaure Nitrocodeïn* krystallisirt in schönen gelben, kurzen Prismen, leicht löslich in Wasser.

Cyanderivate des Codeïns.

§ 2140. *Cyancodeïn*[1], $C_{36}H_{21}NO_6, Cy_2 = C_{40}H_{21}N_3O_6$. — Wenn man einen Strom Cyangas in Codeïn leitet, welches in der möglich kleinsten Menge Alkohol gelöst ist, so wird das Gas rasch absorbirt und die Flüssigkeit nimmt eine anfangs gelbe, dann braune Farbe an. Ueberlässt man dann die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst, so verschwindet der Cyangeruch und an seine Stelle tritt der der Blausäure, während sich zugleich allmälig Krystalle abscheiden. Um das Cyancodeïn in hinreichender Menge zu erhalten, thut man am besten, einen langsamen, continuirlichen Gasstrom einzuleiten, so dass schon während dieser Operation die Krystalle sich reichlich absetzen. Man sammelt sie auf einem Filter und wäscht sie mit einer kleinen Menge Alkohol; setzt man die abfiltrirte Flüssigkeit von Neuem der Wirkung des Cyans aus, so erhält man neuerdings Krystalle, aber nicht so rein wie die ersten. Man reinigt das Product, indem man es warm in einem Gemenge von Alkohol und Aether auflöst, aus dem es sich in farblosen oder schwach gelblichen Krystallen absetzt. Auf solche Weise gewonnen, können sie jedoch eine kleine Menge Codeïn enthalten. Es ist daher vortheilhaft, Cyangas in das zur Auflösung bestimmte Gemenge zu leiten, so dass die letzten Spuren von Codeïn umgewandelt werden.

Das Cyancodeïn ist löslich in kochendem, absolutem Alkohol, so wie in einem Gemenge von Alkohol und Aether und setzt sich beim Erkalten in kleinen sechsseitigen, stark glänzenden Tafeln ab. Es ist wenig löslich in Wasser, löst sich aber darin auf Zusatz von Alkohol; die Auflösung setzt jedoch in der Ruhe nichts ab und zersetzt sich beim Abdampfen unter Zurücklassung von Codeïn.

Es enthält:

	Anderson.		Berechnet.
Kohlenstoff	68,22	68,04	68,37
Wasserstoff	5,93	6,17	5,97
Stickstoff	11,81	11,50	11,68
Sauerstoff	„	„	13,97
			100,00.

---

1) Anderson (1850), a. a. O.

Salzsäure verwandelt das Cyancodeïn in ein krystallinisches Salz, welches sich aber sogleich zersetzt, denn wenn man Aetzkali zur Flüssigkeit setzt, entwickelt sie Ammoniak, und wenn man sie 24 Stunden stehen lässt, entwickelt sie Blausäure.

Mit Schwefelsäure und Oxalsäure liefert das Cyancodeïn ebenfalls schwer lösliche Salze, welche sich bald unter Entwicklung von Ammoniak und Blausäure zersetzen.

Aethylderivate des Codeïns.

§ 2141. Das *jodwasserstoffsaure Aethylcodeïn* [1]), $C_{36} H_{20} (C_4 H_5) NO_6$, HI (bei 100°) erhält man, wenn man in einer an der Lampe zugeschmolzenen Röhre ein Gemenge von fein gepulvertem Codeïn, etwas Jodäthyl und absoluten Alkohol in hinreichender Menge, um das Codeïn zu lösen, zwei Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten hat man eine krystallinische Substanz, leicht löslich in Wasser, das es bei der Concentration in feinen büschelförmig gruppirten Nadeln absetzt. Getrocknet bei 100° enthält dieses Salz:

	How.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,59	52,73
Wasserstoff	5,87	5,76
Jod	27,91	27,92.

Die Lösung dieses Salzes wird weder durch Kali, noch durch Ammoniak gefällt. Mit Silberoxyd behandelt, liefert es eine sehr stark alkalische Flüssigkeit, die Kohlensäure beim Abdampfen anzieht; der Rückstand wird noch von Jodäthyl angegriffen, aber die Reaction scheint zusammengesetzt zu sein.

Thebaïn, Papaverin und ihre Verbindungen.

§ 2142. Das Thebaïn [2]) oder Paramorphin, $C_{38} H_{21} NO_6$. — Pelletier hat diese Basis erhalten, indem er den Auszug des Opiums mit überschüssiger Kalkmilch behandelte, den Kalkniederschlag mit Wasser

---

1) How (1853), The Quarterl. Journ. of the Chemic. Soc. VI. 125. Im Auszug Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVIII. 336.

2) Pelletier (1853), Journ. de Pharm. XXI. 569 und Ann. der Chem. und Pharm. XVI. 38. — Couerbe, Ann. de Chim. et de Phys. LIX. 155. — Kane, Ann. der Chem. u. Pharm. XIX. 9. — Anderson, Transact. of the Roy. Soc. of Edinburgh XX. 3. Theil, S. 347 und Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVI. 179.

abwusch und nach dem Trocknen mit siedendem Alkohol erschöpfte. Nachdem die alkoholische Lösung abgedampft und dann in Aether aufgenommen war, gab sie an denselben das Thebaïn ab.

Anderson benützt zur Ausziehung des Thebaïns die Mutterlauge von der Bereitung des Narkotins (§ 2145). Wenn man die alkoholische Flüssigkeit, woraus sich die ersten, stark gefärbten Krystalle des Narkotins abgeschieden haben, im Wasserbad destillirt, erhält man einen amorphen Rückstand, welcher aus einer bedeutenden Menge Harz, etwas Narkotin und sämmtlichem im Opium enthaltenen Thebaïn besteht. Man behandelt diesen Rückstand mit siedender verdünnter Essigsäure, welche die Basen so wie eine kleine Menge des Harzes löst. Zu dieser Auflösung setzt man so lange basisch essigsaures Blei, bis sie eine deutlich alkalische Reaction zeigt; sämmtliches Narkotin und Harz fallen auf diese Weise nieder, während das Thebaïn in Lösung bleibt. Man filtrirt, schlägt das überschüssige Blei mit Schwefelsäure nieder, filtrirt das schwefelsaure Blei ab und fällt das in der filtrirten Flüssigkeit enthaltene Thebaïn durch Ammoniak. Man wäscht den Niederschlag, löst ihn in siedendem Alkohol und behandelt die Lösung mit Thierkohle. Die Flüssigkeit setzt hierauf beim Erkalten glänzende Blättchen ab, die man durch Umkrystallisiren reinigt.

Das Thebaïn krystallisirt aus seiner Auflösung in Alkohol oder Aether in quadratischen Blättchen von Silberglanz. Der Geschmack ist eher scharf und styptisch als bitter. Es ist unauflöslich in Wasser; aber leicht löslich, besonders in der Wärme, in Alkohol und Aether. Es ist unlöslich in den wässrigen Lösungen von Kali und Ammoniak, löst sich aber in den Säuren rasch.

Es enthält:

	Pelletier.	*Couerbe.*		*Kane.*	
Kohlenstoff	71,09	71,07	70,90	73,39	73,07
Wasserstoff	6,29	6,47	6,44	6,78	6,85
Stickstoff	4,40	6,38	„	6,94	„
Sauerstoff	„	„	„	„	„

	Anderson.			Berechnet.
Kohlenstoff	73,10	73,14	73,01	73,31
Wasserstoff	7,10	6,98	7,04	6,75
Stickstoff	4,39	4,47	„	4,50
Sauerstoff	„	„	„	15,44
				100,00.

Das Thebaïn schmilzt bei 125° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Concentrirte Schwefelsäure färbt es dunkelroth. Schwefelsäure von 1,3 spec. Gew. löst es in der Kälte; wenn man die Auflösung gelinde erwärmt, scheidet sich eine harzähnliche Materie daraus ab, welche mit Wasser gekocht, sich langsam auflöst und sich beim Erkalten in mikroskopischen, schwer löslichen Krystallen abscheidet. Dieselben scheinen ein Zersetzungsproduct zu sein.

Concentrirte Salpetersäure wirkt lebhaft auf das Thebaïn ein, selbst in der Kälte, unter Entwicklung röthlicher Dämpfe und Bildung einer gelben Flüssigkeit, welche sich auf Zusatz von Kali dunkler färbt unter Entwicklung einer flüchtigen Basis.

Salzsäure löst das Thebaïn leicht auf; die Auflösung verdunkelt sich bei der Abdampfung unter Zurücklassung einer harzigen Masse, die sich nicht mehr ganz in Wasser auflöst.

Das Chlor und Brom greifen das Thebaïn lebhaft an, unter Bildung harziger Producte.

Das Thebaïn ist sehr giftig. Einem Hunde zu 5 Centigramm in die Jugularvene eingespritzt, brachte es tetanische Erscheinungen hervor, welchen der Tod des Thieres bald folgte (Magendie).

§ 2143. Die *Salze des Thebaïn* lassen sich nicht aus der wässrigen Lösung krystallisirt erhalten.

Das *chlorwasserstoffsaure Thebaïn* enthält bei 100° $C_{38}H_{21}NO_6$, $HCl + 2 Aq$. Um es zu bereiten, mischt man das Thebaïn mit einer kleinen Menge Alkohol und setzt eine alkoholische Auflösung von Chlorwasserstoffsäure zu, bis es vollständig aufgelöst ist. Es ist gut, dabei einen Ueberschuss von Säure zu vermeiden. In der Ruhe setzt sich das chlorwasserstoffsaure Thebaïn in rhomboidischen, leicht in Wasser löslichen Krystallen ab; ihre Auflösung giebt beim Abdampfen eine harzige Masse. Sie sind schwer löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Aether.

Das *chlorplatinsaure Thebaïn* enthält bei 100° $C_{38}H_{21}NO_6$, $HCl, PtCl_2 + 2 Aq$. Es fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu chlorwasserstoffsaurem Thebaïn nieder. Es ist wenig löslich in siedendem Wasser. Die Auflösung setzt ein Salz ab, welches ein Zersetzungsproduct zu sein scheint.

Es enthält:

	Anderson.			Berechnet.
Kohlenstoff	42,88	43,25	„	42,60
Wasserstoff	4,36	4,74	„	4,48
Platin	18,43	18,72	18,98	18,44.

Das *chlorgoldsaure Thebaïn* ist ein orangegelber Niederschlag, welcher bei 100° zu einer harzigen Masse schmilzt.

Das *chlorquecksilbersaure Thebaïn* ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag, den man aus chlorwasserstoffsaurem Thebaïn und Quecksilberchlorid erhält. Mit freiem Thebaïn erhält man einen voluminösen Niederschlag. Beide Niederschläge lassen sich nicht von beständiger Zusammensetzung erhalten.

Das *schwefelsaure Thebaïn* erhält man durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer Auflösung von Thebaïn in Aether zum Theil krystallinisch, zum Theil als harzige Masse, welche in der Ruhe krystallinisch wird.

§ 2144. Papaverin[1]), $C_{40}H_{21}NO_8$. — Wenn man den wässrigen Auszug des Opiums mit Natron fällt und den Niederschlag, welcher dem grösseren Theile nach aus Opium besteht, mit Alkohol behandelt, so erhält man eine braune Tinctur, welche beim Abdampfen einen dunklen Rückstand liefert; wenn man denselben mit einer verdünnten Säure behandelt und filtrirt, kann man mit Ammoniak aus der Flüssigkeit eine braune harzähnliche Substanz fällen, welche viel Papaverin enthält. Wenn man dieses Harz in verdünnter Salzsäure löst und essigsaures Kali zur Flüssigkeit setzt, so fällt ein harziger Körper von brauner Farbe nieder, den man mit siedendem Aether behandelt, nachdem man ihn mit Wasser gewaschen hat. Beim Erkalten der ätherischen Lösung scheidet sich das Papaverin in krystallisirtem Zustand ab.

Auf einfachere Weise erhält man diese Basis, wenn man das getrocknete Harz im Wasserbad mit seinem gleichen Gewicht Alkohol versetzt; es entsteht so eine salbenartige Masse, die mit der Zeit zum krystallinischen Magma gesteht. Man presst dieselbe aus, krystallisirt sie mit Alkohol um und behandelt sie mit Thierkohle. Das so erhaltene Papaverin enthält noch Narkotin; man behandelt es daher mit Salzsäure und krystallisirt es. Es scheidet sich dann chlorwasserstoffsaures Papaverin aus, wenig löslich und leicht krystallisirbar

1) G. Merck (1850), Ann. der Chem. u. Pharm. LXVI. 125; LXXII. 50.

und man kann mittelst kalten Wassers sämmtliches Narkotin davon trennen.

Das Papaverin scheidet sich aus Alkohol in nadelförmigen, verworren gruppirten, farblosen, schwer in kaltem Alkohol und Aether, leichter in warmem löslichen Krystallen ab. Es ist unlöslich in Wasser; die Lösungen bläuen kaum geröthetes Lackmus. Es zeigt die charakteristische Reaction, dass es, wenn man concentrirte Schwefelsäure zusetzt, eine dunkelblaue Farbe annimmt.

Es ist nicht gewiss, ob es auf das polarisirte Licht wirkt; wenn es Rotationsvermögen besitzt, so ist dasselbe jedenfalls äusserst schwach (Bouchardat und Boudet).

Es hat bei der Analyse ergeben:

	G. Merck.			$C_{40} H_{21} NO_8$.
Kohlenstoff	70,68	70,47	70,62	70,79
Wasserstoff	6,65	6,32	6,65	6,20
Stickstoff	4,75	,,	,,	4,13
Sauerstoff	,,	,,	,,	18,88
				100,00.

Man kann ziemlich beträchtliche Mengen Papaverin verschlucken, ohne eine besondere Wirkung wahrzunehmen.

Wenn man es eine Zeit lang mit Braunstein, Schwefelsäure und Wasser kocht, färbt sich die Flüssigkeit braun und nach einigen Stunden scheiden sich braune krystallinische Flocken ab. Mit Salpetersäure scheint das Papaverin einen Nitrokörper zu geben.

Das *chlorwasserstoffsaure Papaverin*, $C_{40} H_{21} NO_8$, HCl erhält man, wenn man die Basis in verdünnter Salzsäure auflöst und einen Ueberschuss von Säure zusetzt. Es schlägt sich dann als eine ölige Flüssigkeit nieder, die allmälig zu grossen Krystallen gesteht. Diese[1]) gehören dem rhombischen System an und sind hemiedrisch. (Beobachtete Combination $\infty P . \breve{P} \infty . \frac{P}{2}$. Neigung der Flächen, $\infty P : \infty P = 80^{\circ}$; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 119^{\circ}\ 20'$; $\breve{P} \infty : \frac{P}{2} = 149^{\circ}\ 15'$.)

Das *chlorplatinsaure Papaverin*, $C_{40} H_{21} NO_8$, HCl, $PtCl_2$ bildet einen gelben pulverigen Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

---

1) H. Kopp, Ann. der Chem. u. Pharm. LXVI. 127. — Pasteur, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXVIII. 456.

Es enthält:

	C. Merck.			Berechnet.
Kohlenstoff	43,84	43,60	43,68	43,71
Wasserstoff	4,69	4,50	4,47	4,35
Platin	17,77	17,76	17,88	17,82.

Das *schwefelsaure Papaverin* ist ein krystallisirbares Salz.

Das *salpetersaure Papaverin*, $C_{40} H_{21} NO_8$, $NO_6 H$ lässt sich mittelst Salpetersäure, wovon es der geringste Ueberschuss gelb färbt, nicht in reinem Zustand herstellen; aber man erhält es auf dem Weg der doppelten Zersetzung aus chlorwasserstoffsaurem Papaverin und Silbernitrat. Wenn man in der Wärme arbeitet, krystallisirt das salpetersaure Papaverin beim Erkalten.

Narkotin, Narceïn und ihre Verbindungen.

§ 2145. Das Narkotin[1]), $C_{46} H_{25} NO_{14}$. — Diese Basis, entdeckt von Derosne im Anfange dieses Jahrhunderts, wurde in chemischer Beziehung erst seit den Arbeiten Robiquets besser bekannt. Das Studium seiner Metamorphosen verdanken wir vorzüglich Wöhler (§ 2152).

Man erhält es als Nebenproduct bei der Bereitung des Morphins. Der Auszug des Opiums mit kaltem Wasser behandelt, enthält den ganzen Morphingehalt, welchen das Opium besitzt, und nur eine kleine Menge Narkotin; der ungelöste Rückstand enthält dagegen den grösseren Antheil des Narkotins, das man mit verdünnter Salzsäure ausziehen kann. Man fällt die salzsaure Lösung mit kohlensaurem Natron, trocknet den Niederschlag und behandelt ihn zu wiederholten Malen mit siedendem Alkohol von 80 Procent; die alkoholische Flüssigkeit wird auf ein Drittel ihres Volums gebracht und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach 24 Stunden ist sämmtliches Narkotin in Krystallen abgelagert; nöthigenfalls unterwirft man es einer neuen Krystallisation aus siedendem Alkohol.

---

1) Derosne (1803), Ann. de Chemie XLV. 257. — Robiquet, Journ. de Pharm. XVII. 637. Ann. de Chim. et de Phys. V. 275; LI. 225. Ann. der Chem. und Pharm. V. 83. — Dumas u. Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV. 185. — Pelletier ebd., L. 269. — Liebig daselbst, LI. 441. Ann. der Chem. u. Pharm. VI. 35. — Brandes, Ann. der Chem. u. Pharm. II. 274. — Couerbe, Ann. de Chim. et de Phys. LIV. 159. — Regnault daselbst, LXVIII. 137. Ann. der Chem. u. Pharm. XXVI. 27; XXIX. 58.

Anderson bedient sich zur Ausziehung des Narkotins der gefärbten, unkrystallisirbaren Mutterlaugen, welche man erhält bei der Darstellung des Morphins nach dem Verfahren von Robertson-Gregory. (Dieses Verfahren besteht darin, den wässrigen Auszug des Opiums mit Chlorcalcium zu fällen, den Niederschlag von mekonsaurem Kalk durchs Filter abzuscheiden und das in der filtrirten Flüssigkeit enthaltene chlorwasserstoffsaure Morphin krystallisiren zu lassen.) Folgendes ist der Weg, den man nach Anderson einzuschlagen hat: Nachdem man die Mutterlauge mit Wasser verdünnt und nöthigenfalls filtrirt hat, setzt man so lange Ammoniak zu, bis sich ein Niederschlag bildet. Dieser wird auf Leinwand gesammelt und der Wirkung einer Presse unterworfen; er ist anfangs gefärbt und körnig, aber wenn man ihn zu lange unter der Presse lässt, so wird er leicht harzig; man muss ihn daher so schnell als möglich wieder herausnehmen, in Wasser einrühren, von Neuem auspressen und diese Operation mehrmals wiederholen.

Der Niederschlag enthält Narkotin, wie auch viel Harz und etwas Thebaïn; die Flüssigkeit enthält Narceïn und kann zur Ausziehung dieser Base benützt werden (vgl. § 2150). Man kocht einen Theil des Niederschlags mit rectificirtem Alkohol und filtrirt in der Wärme; es scheiden sich nun beim Erkalten stark gefärbte Krystalle von Narkotin ab, die man auf Leinwand sammelt, um sie auszupressen und mit Alkohol zu waschen; die Mutterlauge dieser Krystalle dient dazu, einen andern Theil des Niederschlags aufzulösen und man fährt damit fort, bis man Alles gelöst hat. Die unreinen Krystalle des Narkotins werden hierauf mit einer kleinen Menge concentrirter ätzender Kalilauge abgespült, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol krystallisirt. Die alkoholische Flüssigkeit, woraus sich die ersten stark gefärbten Krystalle des Narkotins abgeschieden haben, enthält viel Harz, etwas Narkotin und das sämmtliche im Opium enthaltene Thebaïn; wir haben anderwärts (§ 2142) angegeben, wie die letztere Basis sich ausziehen lässt.

Man kann das Narkotin auch unmittelbar aus dem Opium ausziehen, wenn man dasselbe mit Aether behandelt; es scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Auflösung in krystallisirtem Zustand ab.

§ 2146. Das Narkotin krystallisirt in geraden rhombischen Prismen oder in büschelförmig gruppirten abgeplatteten, farblosen,

durchsichtigen, glänzenden Nadeln. Es ist unlöslich in kaltem Wasser; siedendes löst davon $^1/_{7000}$. Es ist schwer auflöslich in Aether und Weingeist und erfordert zur Lösung 300 Th. kalten Alkohol von 77 Proc., 128 von demselben beim Sieden, 60 Th. kalten absoluten Alkohol, 12 Th. kochenden absoluten Alkohol, 33 Th. kalten absoluten Aether und 19 Th. kochenden absoluten Aether (R. Brandes). Die Auflösungen schmecken bitter und besitzen keine alkalische Reaction. Aetherische und fette Oele lösen gleichfalls das Narkotin auf.

Die Auflösung des Narkotins in Alkohol und Aether lenkt die Polarisationsebene des Lichtes stark nach links ab[1]); $[\alpha]$ = — annähernd 130° 5′; die Säuren ändern das Rotationsvermögen beträchtlich ab und bewirken eine Drehung nach rechts.

Weder Ammoniak, noch Aetzkali lösen Narkotin auf.

Die Auflösungen des Narkotins färben die Eisensalze nicht blau.

Das Narkotin enthält:

	Dumas u. Pelletier.	*Pelletier*[2]).	*Liebig.*	*Regnault.*	
Kohlenstoff	68,88	65,16	64,09	64,01	64,50
Wasserstoff	5,91	5,45	5,50	5,96	5,97
Stickstoff	7,21	4,31	2,51	3,46	3,52
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,

	Varrentrapp u. Will[3]).		*Mulder*[4]).		*Hofmann*[5]).	Berechnet.
Kohlenstoff	,,	,,	,,	,,	64,53	64,61
Wasserstoff	,,	,,	,,	,,	6,21	5,85
Stickstoff	3,77	3,72	3,03	2,44	3,30	3,31
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	26,23
						100,00.

Das Narkotin schmilzt bei 170° und erstarrt bei 130° wieder; wenn die Abkühlung langsam erfolgt, krystallisirt die Masse; wenn es rasch geschieht, ist die erstarrte Masse amorph. Einige Grade

1) Bouchardat, Ann. de Chim. et de Phys. [3] IX. 213.

2) In den Analysen von Dumas und Pelletier ist der Kohlenstoff nach dem alten Atomgewicht desselben berechnet.

3) Varrentrapp u. Will, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX. 282.

4) Mulder ebd., XXXIX. 283. Bulletin de Néerlande 1838, S. 81.

5) Hofmann, Ann. der Chem. u. Pharm. L. 35.

über seinen Schmelzpunkt erhitzt, färbt es sich; bei 220° bläht es sich auf, entwickelt Ammoniak und hinterlässt Humopinsäure (§ 2149). In einer hermetisch geschlossenen Röhre mit Wasser auf 200° erhitzt, löst es sich auf und bildet eine gelblichrothe, sehr bittere Flüssigkeit.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narkotin mit gelber Farbe; in der Wärme bräunt sich die Auflösung. Verdünnte Schwefelsäure wandelt das Narkotin in der Wärme in eine grüne Substanz um (vgl. Schwefelsaures Narkotin).

Verdünnte Salpetersäure löst das Narkotin in der Kälte ohne Zersetzung. Wird die Flüssigkeit auf ungefähr 50° erhitzt, so fallen krystallinische Flocken von Stickstoffopianyl (Teropiammon), während Wasserstoffopianyl, Opiansäure, Hemipinsäure und Cotarnin in Lösung bleiben, deren Verhältnisse nach dem Grade der Verdünnung der Salpetersäure wechseln. (Vergl. Derivate durch Oxydation des Narkotins § 2152). Wenn man das Narkotin mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so ist die Einwirkung heftig, selbst in der Kälte: es entweichen reichliche braunrothe Dämpfe[1]), während zugleich eine rothe, dicke, harzähnliche Substanz entsteht.

Verdünnte Aetzkalilösung hat keine Einwirkung auf das Narkotin, selbst in der Kälte nicht; aber bei längerem Kochen mit concentrirter Kalilösung entsteht ein ölartiger Körper von bittrem Geschmack sehr leicht löslich in Wasser, welcher das Kalisalz einer eigenthümlichen Säure (*Narkotinsäure*) zu sein scheint; eine alkoholische Kalilösung löst das Narkotin in so grosser Menge auf, dass sich die Flüssigkeit verdickt. Es gelingt nicht, die Säure zu isoliren, welche in diesem Kalisalz enthalten ist. Wenn man Kohlensäure in seine alkoholische Auflösung leitet, gesteht sie allmälig zur durchsichtigen Gallerte; wäscht man dieselbe mit Alkohol und nimmt sie in Wasser auf, so hinterlässt sie eine grosse Menge von Narkotinkrystallen.

Diese rasche Regeneration des Narkotins scheint anzuzeigen, dass die Narkotinsäure von der Basis nur um die Elemente des Wassers differirt.

Wenn man das Narkotin mit Kali- oder Natronhydrat auf 220°

---

1) Ich habe gefunden, dass, wenn man es beim gelinden Erwärmen des Narkotins mit concentrirter Salpetersäure dahinbringt, die Entwicklung rother Dämpfe zu vermeiden, eine gelblich rothe Masse entsteht, während ein entzündliches Gas entweicht, welches salpetersaures Aethyl oder Methyl zu sein scheint.

erhitzt, so erhält man eine flüssige Basis von starkem Ammoniakgeruch, die nach Wertheim[1]) Tritylamin (§ 1026b) (oder vielleicht das ihm isomere Trimethylamin); die Producte scheinen übrigens zu variiren nach dem Verhältnisse des Narkotins und des Kalihydrats, die man der Destillation unterwirft; gewöhnlich schwimmt auch eine ölige Basis auf der wässrigen Lösung des Tritylamins.

Wenn man das Narkotin in Salzsäure löst und kocht es mit Platinchlorid, so zerfällt es in Cotarnin und Opiansäure. Dieselben Producte bilden sich durch die Einwirkung eines Gemenges von Braunstein und Schwefelsäure. Folgende Gleichungen geben Aufschluss über diese Umwandlung:

$$C_{46}H_{25}NO + 2HO + 4PtCl_2 = C_{26}H_{13}NO_6 + C_{20}H_{10}O_{10} + 4PtCl + 4HCl.$$

$$\underbrace{C_{46}H_{25}NO_{14}}_{\text{Narkotin.}} + 2O_2 = \underbrace{C_{26}H_{13}NO_6}_{\text{Cotarnin.}} + \underbrace{C_{20}H_{10}O_{10}}_{\text{Opiansäure.}} + 2HO.$$

Es entwickelt sich auch bei diesen Processen eine kleine Menge Kohlensäure, welche von einer secundären Zersetzung herrührt.

Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Narkotin mit braunem Bleihyperoxyd kocht und tropfenweise Schwefelsäure zusetzt, erhält man nach der Filtration eine Flüssigkeit, welche beim Abdampfen eine braune, sehr bittere, leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösliche Masse hinterlässt. Diese Substanz scheint eine eigenthümliche Basis (*Narcetin*[2])) zu sein; concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schön rother Farbe, Salpetersäure mit schön gelber; verlängerte Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und braunem Hyperoxyd scheint sie in Opiansäure umzuwandeln.

Das Narkotin wird in Chlorgas gelb, namentlich bei 100°; es

---

1) Wertheim, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIII. 208. — In einer späteren Mittheilung (Journ. f. prakt. Chem. LIII. 431) zeigt der Genannte das Vorkommen dreier Homologen des Narkotins an, wovon das eine mit Kalihydrat Methylamin, das andere Aethylamin und das dritte Tritylamin liefert. Dieser Reihe würde sich auch das Narkotin anschliessen, wovon Hinterberger das chlorquecksilbersaure Salz analysirt hat (vgl. S. 67). Man hätte demnach:

$C_{42}H_{21}NO_{14}$, Hinterbergers Narkotin, welches mit Kali wahrscheinlich Ammoniak liefert;
$C_{44}H_{23}NO_{14}$, Methylnarkotin, welches Methylamin liefert;
$C_{46}H_{25}NO_{14}$, Aethylnarkotin, welches Aethylamin liefert;
$C_{48}H_{27}NO_{14}$, Tritylnarkotin, welches Tritylamin liefert.

2) Hofmann, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXV. 367.

entwickelt sich Salzsäure und man erhält eine amorphe Masse, die noch nicht untersucht ist.

Weniger heftig als das Morphin, ist das Narkotin immer noch giftig genug, man darf einem Hunde nur 1 Gramm eingeben, um ihn rasch zu tödten.

§ 2147. *Salze des Narkotins.* — Die Säuren lösen das Narkotin und bilden sehr wenig beständige Salze; die Lösung dieser Salze setzt beim Abdampfen den grössten Theil des Narkotins ab. Diese Zersetzung entsteht oft auch auf Zusatz von vielem Wasser.

Mehrere Salze des Narkotins sind auflöslich in Alkohol und Aether. Sie schmecken bitter und röthen Lackmus.

Mit Weinsäure versetzt und alsdann mit zweifach kohlensaurem Alkali übersättigt, geben die Narkotinsalze sofort einen weissen pulvrigen Niederschlag [1]).

Das Schwefelcyankalium erzeugt in Lösungen, welche selbst eine unwägbare Menge Narkotin enthalten, sogleich einen dunkelrosenrothen Niederschlag. Ein geringer Ueberschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag wieder auf (Oppermann) [2]).

Chlorwasserstoffsaures Narkotin. — Dieses Salz ist äusserst leicht löslich in Wasser; man kann es nach Robiquet in krystallisirtem Zustand erhalten, wenn man eine wässrige Auflösung im Trockenraum stehen lässt bis zur Syrupconsistenz; es bilden sich dann nach einer gewissen Zeit strahlenförmige Gruppen, die aus feinen Nadeln bestehen, welche sich allmälig vergrössern und endlich das ganze Gefäss erfüllen. Man kann auch das Narkotin, zur Trockne abgedampft, wieder in siedendem Alkohol aufnehmen; es krystallisirt dann beim Erkalten der Flüssigkeit.

Nach Liebig absorbiren 100 Theile Narkotin 9,52 Theile trockne Chlorwasserstoffsäure.

Chlorplatinsaures Narkotin, $C_{46} H_{25} NO_{14}$, HCl, $PtCl_2$. — Man erhält es durch Fällen des chlorwasserstoffsauren Narkotins mit Platinchlorid. Man muss sich hüten, bei dieser Operation das Platinsalz in Ueberschuss anzuwenden, denn es würde das Product rasch verändern. Es zersetzt sich auch zum Theil durch verlängertes Waschen.

---

1) E. Marchand, Jahresbericht v. Berzelius XXV. 507.

2) Oppermann, Compt. rend. de l'Acad. XXI. 811.

Es enthält:

	Regnault.		Blyth.	
Kohlenstoff	,,	,,	43,72	43,56
Wasserstoff	,,	,,	4,17	4,30
Platin	15,81	15,97	15,95	15,65

	Th. Wertheim [1]).				Berechnet.
	a.	a.	a.	b.	
Kohlenstoff	42,92	42,27	42,44	43,17	43,70
Wasserstoff	3,94	4,12	4,14	4,15	4,10
Platin	15,95	,,	,,	15,72	15,81.

Chlorquecksilbersaures Narkotin $C_{46}H_{25}NO_{14}$, HCl, HgCl (?). — Wenn man eine alkoholische Auflösung von Narkotin, angesäuert mit Salzsäure, mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid mischt, entsteht ein weisser Niederschlag von chlorquecksilbersaurem Narkotin. Dieser im Wasserbad getrocknet, dann in einem Gemenge von Alkohol und Salzsäure aufgelöst, setzt kleine Krystalle ab, welche enthalten[2]):

	Hinterberger.	Berechnet.
Kohlenstoff	43,64	46,4
Wasserstoff	3,90	4,3
Quecksilber	18,02	16,7.

Schwefelsaures Narkotin. — Löst man Narkotin in verdünnter Schwefelsäure auf, so erhält man beim Abdampfen eine klebrige Masse, die allmälig erhärtet; diese Verbindung löst sich in Wasser ohne Zersetzung.

Das *Sulfonarkotid*[3]) ist ein Zersetzungsproduct des schwefelsauren Narkotins. Wenn man mit Wasser befeuchtetes Narkotin mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, erhält man eine Auflösung, die bei stärkerem Erhitzen eine dunkelgrüne Farbe annimmt und sich endlich verdickt. Gas entwickelt sich dabei nicht. Man verdünnt mit Wasser und kocht; es löst sich fast Alles auf. Beim Er-

1) Ich verdanke diese Analysen der gütigen Mittheilung des H. Wertheim. a) mit einer Probe Narkotin bereitetes Salz, b) ebenso mit einer andern Probe. Diese lieferte mit Kalihydrat eine flüchtige Basis, welche Aethylamin zu sein scheint.

2) Hinterberger, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXII. 311. — Hinterberger drückt das Salz durch die Formel $C_{42}H_{21}NO_{14}$, HCl, HgCl aus und nimmt an, dass es ein vom gewöhnlichen verschiedenes Narkotin enthalte. Vgl. Anm. S. 71.

3) Laurent u. Gerhardt (1848), Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXIV. 112.

kalten setzt die Flüssigkeit ein dunkelgrünes amorphes Pulver ab; man bringt es auf ein Filter und wäscht es mit kaltem Wasser, worin es unlöslich zu sein scheint. Es löst sich auch in Alkohol auf, aber dieser setzt es nicht mehr in krystallisirtem Zustand ab.

Es scheint zu enthalten $C_{92} H_{48} N_2 S_2 O_{32}$, d. h. die Elemente des neutralen schwefelsauren Narkotins weniger 4 Atome Wasser:

$$C_{96} H_{48} N_2 S_2 O_{32} = 2 C_{46} H_{25} NO_{14}, S_2 O_6, 2 HO—4 HO.$$

Es hat bei der Analyse ergeben:

	Laurent u. Gerhardt.	Berechnet.
Kohlenstoff	59,1	60,2
Wasserstoff	5,3	5,2
Schwefel	3,6	3,5.

Auf Platinblech erhitzt lässt das Sulfonarkotid viel schwer verbrennbare Kohle zurück. Der Destillation unterworfen entwickelt es Wasser und ölartige Substanzen von brauner Farbe und stinkendem Geruch.

Das Ammoniak greift das Sulfonarkotid nicht an, Aetzkali löst es mit brauner Farbe auf, die Säuren scheiden es wieder mit grüner Farbe ab. Mit Salpetersäure gekocht liefert das Sulfonarkotid Schwefelsäure und eine gelbe in Ammoniak lösliche Substanz.

Essigsaures Narkotin. — Dieses Salz ist wenig beständig. Die Essigsäure löst das Narkotin kalt auf; allein sie trennt sich wieder davon, wenn man die Flüssigkeit der Verdampfung unterwirft. Von dieser Eigenschaft kann man Gebrauch machen, behufs der Trennung des Narkotin vom Morphin, indem das essigsaure Morphin weit beständiger ist. Basisch essigsaures Blei fällt ebenfalls das Narkotin aus seiner Auflösung in Essigsäure.

§ 2148. Hinterberger [1]) bezeichnet mit dem Namen *Opianin* eine Basis, welche gleichzeitig mit dem Morphin aus dem wässerigen Auszug des ägyptischen Opiums gefällt wird. Diese Basis war schwerer auflöslich in Alkohol als Morphin und setzte sich zuerst bei abermaliger Krystallisation des Niederschlags ab; es krystallisirte in geraden rhomboidischen Prismen und enthielt:

---

1) Hinterberger, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXI. 319.

	Hinterberger.		Zusammensetzung des Narkotins.
Kohlenstoff	62,99	„	64,61
Wasserstoff	5,70	„	5,85
Stickstoff	4,12	4,41	3,31
Sauerstoff	„	„	26,23
			100,00.

Hinterberger drückt seine Analyse durch die Verhältnisse C_{66} H_{39} N_2 O_{21} aus, allein man sieht, dass obige Resultate sich sehr der Zusammensetzung des Narkotins nähern. Ausserdem passt seine sehr unvollständige Beschreibung auch sehr gut auf das Narkotin.

Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von chlorwasserstoffsaurem Opianin mit einer wässrigen Auflösung von Quecksilberchlorid hat man einen reichlichen weissen Niederschlag erhalten; nachdem derselbe in einem Gemenge von Alkohol und Chlorwasserstoffsäure gelöst worden war, setzte er in Wasser und Weingeist unlösliche Nadeln ab. Diese ergaben bei der Analyse: Kohlenstoff 49,14; Wasserstoff 4,61; Quecksilber 12,28; Chlor 9,31. Hinterberger leitet aus diesen Zahlen die Formel C_{66} H_{36} N_2 O_{21}, HCl, HgCl. Chlorquecksilbersaures Narkotin von der Zusammensetzung 3 C_{46} H_{25} NO_{14}, 2(HCl, HgCl) würde erfordern: Kohlenstoff 50,9; Wasserstoff 4,7; Quecksilber 12,3; Chlor 8,7.

Die Versuche von Hinterberger scheinen mir nicht umfassend genug, um die Annahme seines Opianins als eine vom Narkotin verschiedene Base zu begründen.

§ 2149. Die *Humopinsäure.* — Wenn man das Narkotin im Oelbad einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, färbt es sich zuletzt röthlich gelb. Bei 220° bläht es sich beträchtlich auf und entwickelt Ammoniak, hierauf gesteht der Rückstand zur braunen aufgeblähten Masse, welche grösstentheils aus Humopinsäure besteht. Man reinigt sie, indem man sie in Kali auflöst und mit Chlorwasserstoffsäure fällt; man erhält so einen gallertartigen Niederschlag, ähnlich dem Eisenoxydhydrat. Man löst es wieder in Alkohol auf, der eine kleine Menge einer schwarzen Substanz ungelöst lässt, und fällt die alkoholische Lösung mit Wasser.

Die Humopinsäure ist eine amorphe, dunkelbraune, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Substanz. Ihre Auflösung in Alkohol ist röthlich gelb. Sie löst sich auch in Alkalien mit gelber

Farbe; die Auflösung giebt braune gallertartige Niederschläge mit Baryt- und Bleisalzen.

Sie enthält wahrscheinlich $C_{46}H_{22}O_{14}$:

	Wöhler.		Berechnet.
Kohlenstoff	63,9	64,5	67,3
Wasserstoff	5,3	5,0	5,2
Sauerstoff	,,	,,	27,5
			100,0.

Nach diesen Zahlen scheint die Humopinsäure die Elemente des Narkotins weniger denen des Ammoniaks zu enthalten:

$$C_{46}H_{25}NO_{14} = C_{46}H_{22}O_{14} + NH_3$$

Narkotin. Humopinsäure.

Da Wöhler gefunden hat, dass die rohe Humopinsäure stets eine kleine Menge einer eigenthümlichen Basis enthält, die man mit Salzsäure ausziehen kann, so wäre es möglich, dass der Process weniger einfach ist und dass die oben angenommene Formel nicht die wirkliche Zusammensetzung der Humopinsäure ausdrückt.

§ 2150. *Narceïn*, $C_{46}H_{29}NO_{18}$. — Pelletier[1]) erhielt diese Basis auf folgende Weise: 1 Kilogramm Opium von Smyrna wurde mit kaltem Wasser behandelt; der Auszug filtrirt, sehr behutsam abgedampft, so dass ein festes Extract zurückbleibt. Wird dasselbe mit destillirtem Wasser behandelt, so löst es sich auf unter Zurücklassung des Narkotins; die Flüssigkeit enthält Morphin, Narceïn und andere Bestandtheile des Opiums. Nachdem man das Narkotin davon getrennt hat, übersättigt man die Flüssigkeit schwach mit Ammoniak und erhitzt sie zum Sieden, um den Ueberschuss des letzteren zu verjagen, beim Erkalten krystallisirt das Morphin. Nachdem dasselbe grösstentheils abgeschieden ist, bringt man die Flüssigkeit auf die Hälfte ihres Volums; man filtrirt und fällt die Mekonsäure durch Barytwasser. Man scheidet hierauf den Ueberschuss des Baryts durch kohlensaures Ammoniak ab und verdampft die Auflösung zur Consistenz eines dicken Syrups. Diese Auflösung mehrere Tage an einen kühlen Ort gestellt, gesteht zur breiigen Masse, die mit Krystallen

---

1) Pelletier (1832), Ann. de Chim. et de Phys. L. 262. — Couerbe ebd., LIX. 151. — Anderson, Transact. of the roy. Soc. of Edinburgh XX. 3. Theil S. 347 und Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVI. 179.

gemengt ist. Diese Masse, in kochendem Alkohol von 40° aufgenommen, giebt das Narceïn an denselben ab; wird die geistige Flüssigkeit durch Destillation auf ein kleines Volum gebracht, so setzt sie das Narkotin in krystallisirtem Zustand ab.

Wenn, wie es oft vorkommt, das Narceïn mit Mekonin gemengt ist, so entzieht man dieses durch Aether. Das Mekonin findet sich übrigens zum grösseren Theil in der Mutterlauge des Narceïns.

Anderson benützt zur Extraction des Narceïns die unkrystallisirbare Mutterlauge von der Darstellung des Morphins nach dem Verfahren von Robertson-Gregory. Diese Mutterlauge mit Ammoniak zersetzt (vgl. § 2127) liefert einen Niederschlag aus Narkotin, Thebaïn und einer harzigen Substanz; die abfiltrirte Flüssigkeit enthält sämmtliches Narceïn. Man setzt zu dieser essigsaures Blei und trennt den Niederschlag durchs Filter; man fällt den Bleiüberschuss mit Schwefelsäure und nachdem man die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt hat, dampft man bei gelinder Wärme ab, bis eine Haut auf der Oberfläche entsteht. Sie setzt dann beim Erkalten eine krystallinische Substanz ab, deren Menge in der Ruhe zunimmt. Nach einigen Tagen bringt man den Absatz auf Leinwand, man wäscht ihn mit kaltem Wasser und kocht ihn mit vielem Wasser. Die Auflösung schlägt beim Erkalten seidenglänzende Krystalle von Narceïn nieder, bisweilen sind sie mit etwas schwefelsaurem Kalk verunreinigt, den man beseitigen kann durch Auflösen der Krystalle in Alkohol; man reinigt sie durch Kochen mit Thierkohle und Wiederauflösen in Wasser.

§ 2151. Das reine Narceïn bildet eine weisse, seidenglänzende Masse aus feinen, langen Nadeln. Man erhält es leicht in farblosem Zustand. Wenig löslich in kaltem Wasser, löst es sich leicht in kochendem (Anderson; es fordert 375 Th. Wasser von 14° und 230 Th. kochendes, Pelletier). Es ist leichter löslich in Alkohol, unlöslich aber in Aether. Seine Auflösung dreht den polarisirten Lichtstrahl schwach nach links[1]); $[\alpha]j = -6^{0},67$.

Ammoniak und verdünnte Kali- oder Natronlösung lösen es leichter als reines Wasser, auf Zusatz einer grossen Menge concentrirter Kalilösung schlägt es sich selbst in der Wärme nieder als eine ölartige Masse, die lange diesen Zustand behält.

---

1) Bouchardat und F. Boudet, Journ. de Pharm. [3] XXIII. 294.

Es enthält[1]:

	Pelletier.	*Couerbe.*		*Anderson.*		Berechnet.
Kohlenstoff	54,02	56,42	56,00	59,64	59,63	59,68
Wasserstoff	6,52	6,66	6,82	6,38	6,45	6,28
Stickstoff	4,33	4,76	,,	3,10	3,30	3,02
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	31,80
						100,00

Das Narceïn ist leichter schmelzbar als das Morphin und Narkotin: es schmilzt bei ungefähr 92° zur weissen durchscheinenden Masse von krystallinischem Ansehen; bei 110° wird es gelb, bei höherer Temperatur zersetzt es sich.

Mineralsäuren wirken mit grosser Lebhaftigkeit auf das Narceïn und verändern es wesentlich; dieselben Säuren, mit Wasser verdünnt, verbinden sich damit.

Chlorwasserstoffsäure löst es auf[2]).

Verdünnte kochende Salpetersäure wirkt auf das Narceïn und bildet eine gelbe Auflösung damit, welche bei der Sättigung mit Kali den Geruch einer flüchtigen Basis entwickelt. Concentrirte Salpetersäure hat schon in der Kälte eine heftige Einwirkung darauf und bildet Oxalsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narceïn in der Kälte mit intensiv rother Farbe, welche beim Erhitzen grün wird.

Jod vereinigt sich mit dem Narceïn und bildet damit eine dunkelblaue Verbindung; dieselbe wird durch kochendes Wasser, besonders aber durch die Alkalien zerstört. Chlor und Brom üben eine zusammengesetzte Einwirkung auf das Narceïn.

---

1) Das Narceïn enthält die Elemente des Narkotins plus 4 HO.

2) Nach Pelletier ertheilt Salzsäure, mit 1/3 ihres Gewichtes Wasser verdünnt, dem Narceïn sogleich eine lasurblaue Farbe, mehr oder weniger tief, von starkem Glanz. Bei Zusatz einer hinreichenden Menge Wasser erhält man eine völlig farblose Auflösung. Bevor die Farbe verschwindet, geht sie in rosa-violett über. Diese Färbung tritt nicht jedesmal ein, namentlich, wenn das zur Lösung dienende Wasser nicht sauer ist; wenn man dagegen die farblose Lösung langsam abdampft, so erhält man eine rosa-violette Kruste, die von aussen in's Blaue übergeht, wenn die Flüssigkeit nicht zu viel Säure enthält. Bei Ueberschuss von Säure ist die Farbe gelb und die Substanz ist verändert.

Anderson hat nur einmal, an unreinem Narceïn, die von Pelletier angegebene blaue Färbung beobachtet.

Das *chlorwasserstoffsaure Narceïn*, $C_{46}H_{29}NO_{18}$, HCl (bei 100°) erhält man bald als concentrisch gruppirte Nadeln, bald als kurze unregelmässige Prismen. Die Krystalle sind sehr leicht auflöslich in Wasser und Alkohol und zeigen saure Reaction.

Das *chlorplatinsaure Narceïn*, $C_{46}H_{29}NO_{18}$, HCl, $PtCl_2$ (bei 100°) scheidet sich allmälig als krystallinisches Pulver oder als kleine prismatische Krystalle ab bei Zusatz von Platinchlorid zu chlorwasserstoffsaurem Narceïn. Es enthält:

	Anderson.			Berechnet.
Kohlenstoff	41,08	41,01	,,	41,24
Wasserstoff	4,60	4,60	,,	4,48
Platin	14,83	14,76	14,64	14,74.

Das *schwefelsaure Narceïn* erhält man in büschelförmig gruppirten Nadeln, es hat viel Aehnlichkeit mit dem freien Narceïn und ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem.

Das *salpetersaure Narceïn* scheidet sich aus einer heiss bereiteten Lösung in strahligen Gruppen ab; es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Derivate durch Oxydation des Narkotins[1]).

§ 2152. Unter dem Einflusse verschiedener Oxydationsmittel (Salpetersäure, Braunstein und Schwefelsäure, Platinchlorid) zersetzt sich das Narkotin in Cotarnin (§ 2153) und Wasserstoff-Opianyl (§ 2157) oder Derivate beider Körper:

$$\underbrace{C_{46}H_{25}NO_{14}}_{\text{Narkotin.}} + O_2 = 2\,HO + \underbrace{C_{26}H_{13}NO_6}_{\text{Cotarnin.}} + \underbrace{C_{20}H_{10}O_8}_{\text{Wasserstoff-Opianyl.}}$$

Je nachdem die Oxydation des Narkotins mehr oder weniger energisch ist, erhält man ausser den beiden obigen Körpern Apophyllensäure (§ 2155) und Methylamin, welche von Cotarnin, der *Opianin*-

1) Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. L. 1. — Blyth, ebenda L. 29. — Anderson, Transact. of the roy. Soc. of Edinburgh XX. 2. Theil, S. 347. Im Auszug: Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVI. 179.

säure (§ 2160) und der *Hemipinsäure*, diese aber vom Wasserstoffopianyl abstammen.

Cotarnin	$C_{26}H_{13}NO_6$
Apophyllensäure	$C_{16}H_7NO_8$
Wasserstoffopianyl	$C_{20}H_{10}O_8$
Opiansäure	$C_{20}H_{10}O_{10}$
Hemipinsäure	$C_{20}H_{10}O_{12}$.

Das Opianylhydrür und die Opianylsäure stehen in derselben Beziehung zu einander, wie Benzoylhydrür und Benzoësäure und können von den Typen Wasserstoff und Wasser abgeleitet werden, worin H durch die Gruppirung $C_{20}H_9O_8$ (Opianyl) ersetzt ist; man kennt auch die Glieder, welche dem Schwefelwasserstoff und Ammoniak entsprechen:

Opianylhydrür	$C_{20}H_{10}O_8$	$= \left.\begin{matrix}C_{20}H_9O_8\\H\end{matrix}\right\}$,
Opianyloxyd oder Opianinsäure	$C_{20}H_{10}O_{10}$	$= \left.\begin{matrix}C_{20}H_9O_8\,O\\HO\end{matrix}\right\}$,
Schwefelopianyl od. Sulfopianinsäure	$C_{20}H_{10}O_8S_2$	$= \left.\begin{matrix}C_{20}H_9O_8\,S\\HS\end{matrix}\right\}$,
Opianyl- u. Wasserstoffazotür oder Opiammon	$C_{40}H_{19}NO_{15}$	$= N\left\{\begin{matrix}C_{20}H_9O_8\\C_{20}H_9O_8\\H\end{matrix}\right.$
Opianylazotür oder Teropiammon	$C_{60}H_{29}NO_{26}$	$= N\ \begin{matrix}C_{20}H_9O_8\\C_{20}H_9O_8\\C_{20}H_9O_8\end{matrix} + 2\ Aq.$

Es ist merkwürdig, dass das Wasserstoffopianyl dieselbe Zusammensetzung wie das Mekonin hat (§ 2158), welches unmittelbar aus dem Opium ausgezogen worden ist.

§ 2153. Cotarnin, $C_{26}H_{13}NO_6 + 2\ Aq.$ — Diese Basis [1]) entsteht zu gleicher Zeit mit dem Wasserstoffopianyl oder seinen Derivaten (der Opiansäure und Hemipinsäure) durch die Einwirkung oxydirender Körper auf das Narkotin. Man findet es in der Mutterlauge, welche bei der Zersetzung des Narkotins durch ein Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure bleibt. Um es vom schwefelsauren Mangan und dem unzersetzten Narkotin zu befreien, bringt man die

---

1) Wöhler (1844), a. a. O. — Blyth, a. a. O.

Flüssigkeit zum Sieden; man sättigt sie mit kohlensaurem Natron und filtrirt zur Abscheidung des Manganniederschlags. Die filtrirte Flüssigkeit wird neutralisirt mit Salzsäure und in chlorplatinsaures Salz verwandelt durch Platinchlorid. Behandelt man nun den Niederschlag von chlorplatinsaurem Cotarnin, in Wasser zertheilt, mit Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eine Flüssigkeit, welche chlorwasserstoffsaures Cotarnin enthält. Man fügt Aetzbaryt hinzu; und nachdem man das Gemenge zur Trockne abgedampft, nimmt man es in Alkohol auf, welcher das Cotarnin löst (Wöhler).

Wenn man eine Auflösung des Narkotins in verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Platinchlorid kocht, so wird die Flüssigkeit blutroth und man sieht an der Oberfläche rothe Prismen von chlorplatinsaurem Cotarnin erscheinen (Blyth).

Wenn man die durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Narkotin erhaltene und vom niedergeschlagenen Stickstoffopianyl (§ 2167) befreite Flüssigkeit mit Aetzkali übersättigt, so scheidet sich das Cotarnin als krystallinisches Pulver ab. Dieser Weg ist sehr vortheilhaft zur Darstellung des Cotarnins (Anderson).

Das Cotarnin bildet farblose, sternförmig gruppirte Nadeln. Es ist schwer löslich in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser; Alkohol löst es mit brauner Farbe, scheidet es aber nicht in krystallisirtem Zustand ab; Aether und Ammoniak lösen es leicht auf; Aetzkali löst es wenig. Es schmilzt bei 100° unter Verlust von 2 Atomen = 7,2 Procent Krystallwasser.

Nach den Analysen von Blyth enthält es:

	Krystallisirtes Cotarnin.		Bei 100° getrocknet:	
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,41	62,65	65,95	67,53
Wasserstoff	6,38	6,02	6,39	5,63
Stickstoff	5,52	5,62	,,	6,02
Sauerstoff	,,	25,71	,,	20,78
		100,00		100,00
Krystallwasser	7,51	7,22	7,23.	

Das Cotarnin verkohlt sich in der Hitze unter Verbreitung eines unangenehmen Geruches.

Concentrirte Salpetersäure löst das Cotarnin mit rother Farbe

und verwandelt es in Oxalsäure. Mit verdünnter Salpetersäure kann man Apophyllensäure (§ 2155) erhalten.

Die wässerige Auflösung des Cotarnins fällt die Eisenoxydul- und Kupfersalze, die Eisenoxydsalze werden davon nicht verändert. Es fällt auch die Gerbsäure.

§ 2154. Die *Salze des Cotarnins* sind im Allgemeinen sehr leicht löslich und man erhält sie unmittelbar mit den verdünnten Säuren.

Das *chlorwasserstoffsaure Cotarnin*, $C_{26} H_{13} NO_6$, HCl + 5 Aq., erhält man als lange, seidenglänzende, leicht in Wasser lösliche Nadeln. Es enthält 5 Atome = 14,3 Procent Krystallwasser, welches es bei 100° verliert.

Das *chlorplatinsaure Cotarnin*, $C_{26} H_{13} NO_6$, HCl, $PtCl_2$ schlägt sich als gelbes krystallinisches Pulver nieder, welches beim Trocknen roth wird; wenn man es in der Wärme fällt, scheidet es sich erst beim Erkalten in röthlichgelben durchscheinenden krümlichen Massen ab. Man erhält es in dunkelrothen Prismen, wenn man eine Lösung von Narkotin in Salzsäure mit Platinchlorid kocht. Es ist nur wenig in Wasser löslich; man kann es mit Ammoniak kochen, ohne dass es sich zersetzt.

	Wöhler.		*Blyth.*		Berechnet.
Kohlenstoff	34,9	34,2	34,4	35,0	35,5
Wasserstoff	3,2	3,5	3,3	3,7	3,2
Stickstoff	4,4	„	„	„	3,2
Chlor	24,1	„	„	„	24,6
Platin	23,0	22,6	22,9	22,9	22,6
Sauerstoff	„	„	„	„	10,9
					100,0.

Es kommt bisweilen bei der Behandlung des Narkotins mit Platinchlorid vor, dass man ein anderes chlorplatinsaures Salz in langen hell pomeranzengelben Nadeln erhält, worin Blyth die Gegenwart einer eigenthümlichen Basis annimmt, der er den Namen *Narcogenin* giebt. Dieses Salz unterscheidet sich leicht vom chlorplatinsauren Cotarnin dadurch, dass es von Ammoniak angegriffen wird, wodurch es verblasst und in Narkotin und Cotarnin zerfällt; das Narkotin schlägt sich nieder, während das Cotarnin in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass Blyth's Verbindung keine eigenthümliche Basis enthält, sondern nur ein Doppelsalz von chlorplatinsaurem Cotarnin und Narkotin ist:

Chlorplatinsaures $\left\{\begin{array}{l}\text{Cotarnin } C_{26}H_{13}NO_6,\ HCl,\ PtCl_2 \\ \text{Narkotin } C_{46}H_{25}NO_{14},\ HCl\ PtCl_2\end{array}\right\}$ Doppelsalz.

Die folgenden Analysen harmoniren mit dieser Anschauungsweise:

	Blyth.			Berechnet.
Kohlenstoff	40,8	40,5	40,6	40,4
Wasserstoff	4,0	4,1	4,2	3,7
Platin	18,0	18,1	17,9	18,4.

Unter gewissen Umständen scheint sich das chlorplatinsaure Cotarnin auch in Apophyllensäure umzuwandeln.

Das *chlorquecksilbersaure Cotarnin*, $C_{26}H_{13}NO_6$, HCl, 2 HgCl, bildet einen voluminösen, hellgelben Niederschlag, welcher allmälig krystallinisch wird. Wenn man die Fällung mit heissen und verdünnten Flüssigkeiten vorzunehmen sucht, kommt sie nicht zu Stande; aber beim Abkühlen setzt sich das Salz in kleinen blassgelben Prismen ab. Es scheint sich zu verändern, wenn man es ein zweitesmal krystallisirt.

Das *chlorgoldsaure Cotarnin* ist von schön dunkelrother Farbe.

§ 2155. Die *Apophyllensäure*, $C_{16}H_7NO_8$. — Diese Säure [1]) entsteht durch die Oxydation des Cotarnins unter der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure (Anderson); es wird gleichfalls durch Umwandlung des chlorplatinsauren Cotarnins erhalten (Wöhler).

Die Darstellung der Apophyllensäure ist nicht leicht: es kommt hauptsächlich darauf an, keinen Ueberschuss von Salpetersäure anzuwenden, der die Apophyllensäure verändern [2]) oder wenigstens ihre

---

1) Wöhler (1844), a. a. O. — Anderson, a. a. O. — Die *Apophyllensäure* verdankt ihren Namen der Aehnlichkeit mit denen des Apophyllits.

2) Bei einem Versuche erhielt Anderson ausser der Apophyllensäure eine Säure in gelben, sehr leicht in Wasser löslichen, schmelzbaren Nadeln.

Diese Verbindung enthielt:

	Beobachtet.	$C_{26}H_{13}NO_{14}$.
Kohlenstoff	61,24	60,85
Wasserstoff	3,94	3,66
Stickstoff	4,16	3,94
Sauerstoff	,,	30,66
		100,00.

Ein anderesmal erhielt Anderson eine Verbindung, welche enthielt: Kohlenstoff 55,80, Wasserstoff 3,94.

Trennung verhindern könnte. Anderson rathet, das Cotarnin in mit einem doppelten Volum Wasser verdünnter Salpetersäure zu lösen, sodann concentrirte zuzusetzen und das Gemenge zum Sieden zu erhitzen; es entwickeln sich dabei reichliche rothe Dämpfe. Nachdem man die Reaction einige Zeit unterhalten hat, prüft man eine kleine Menge der Flüssigkeit, indem man viel mit Aether versetzten Alkohol zusetzt: wenn sich allmälig Krystalle absetzen, behandelt man die ganze Flüssigkeit auf dieselbe Weise; wenn dagegen keine Krystalle erscheinen, so setzt man die Digestion der Flüssigkeit fort, bis man den gewünschten Punkt erreicht hat. Man lässt die Flüssigkeit 24 Stunden stehen, versetzt mit dem alkoholischen Gemenge und scheidet dann die Krystalle durch's Filter ab.

Hat man die Flüssigkeit, woraus sich die Apophyllensäure abgesetzt hat, der Destillation unterworfen, so erhält man eine syrupartige Masse. Wird diese mit überschüssigem Kali behandelt, so entwickelt sich Methylamin (seine Identität wurde durch die Analyse des chlorplatinsauren Salzes erwiesen); bei einem andern Versuche schien sich Aethylamin und selbst andere Basen von höheren Atomgewichten entwickelt zu haben.

Die Apophyllensäure erhält man in zwei Formen, je nachdem die Krystalle wasserfrei oder wasserhaltig sind. Wasser löst sie langsam; Alkohol und Aether lösen sie gar nicht auf. Bei Siedhitze gesättigt, scheidet sie die wässrige Lösung in wasserfreien Prismen ab; wenn die Auflösung nicht beim Sieden gesättigt war, enthalten die Krystalle, welche man erhält, ungefähr 9 Procent Wasser und bilden Oktaëder mit fast quadratischer Grundfläche, spaltbar nach o P. Sie hat einen schwach sauren Geschmack und ihre Auflösung röthet Lackmus stark. Sie schmilzt bei 205° und gesteht beim Erkalten zur krystallinischen Masse. Getrocknet bei 100° enthält sie:

	Anderson.		Berechnet.
Kohlenstoff	52,70	52,88	53,04
Wasserstoff	3,88	4,12	3,86
Stickstoff	7,37	„	7,73
Sauerstoff	„	„	35,37
			100,00.

Bei der Destillation verkohlt sich die Apophyllensäure und liefert eine ölartige Basis, welche sich nicht, wie das Anilin, mit Chlorcalcium färbt und den Geruch des Chinoleïn besitzt.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Apophyllensäure.

Salpetersäure verwandelt sie zuletzt in Oxalsäure.

Die Auflösung der Apophyllensäure fällt weder die Salze des Bleies, noch die des Silbers.

§ 2156. Die *apophyllensauren Salze* sind im Allgemeinen löslich.

Das *apophyllensaure Ammoniak* bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Den *apophyllensauren Baryt* erhält man durch Digestion der Apophyllensäure-Lösung mit kohlensaurem Baryt und Versetzen der Flüssigkeit mit Alkohol, er scheidet sich dabei in warzigen Krystallen ab.

Das *apophyllensaure Silber*, $C_{16}H_6AgNO_8$, erhält man nur durch Digestion der Apophyllensäure mit frisch gefälltem kohlensaurem Silber und Zusatz einer Mischung von Aether und Alkohol. Das apophyllensaure Silber scheidet sich dann als krystallinisches Pulver ab, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Es explodirt beim Erhitzen nicht.

	Anderson.	Berechnet.
Kohlenstoff	32,65	33,22
Wasserstoff	2,30	2,08
Silber	37,39	37,52.

Eine *Verbindung des apophyllensauren mit dem salpetersauren Silber*, $C_{16}H_6AgNO_8$, NO_6Ag, erhält man als krystallinischen, wenig löslichen Niederschlag durch Versetzen eines apophyllensauren Alkalisalzes mit salpetersaurem Silber. Diese Verbindung verpufft in der Hitze lebhaft.

§ 2157. Das *Wasserstoffopianyl* [1]), $C_{20}H_{10}O_8 = C_{20}H_9O_8H$. — Es entsteht zugleich mit dem Cotarnin bei der Oxydation des Narkotins mittelst verdünnter Salpetersäure. Es scheint namentlich

---

1) Anderson (1852), a. a. O. — Anderson nennt diese Substanz Opianyl und nimmt an, dass sie das Metall (Radical) darstelle, welches der Opiansäure entspricht, allein es ist nach den Zusammenstellungen, welche wir gemacht haben, ersichtlich, dass Anderson's Opianyl für die Opiansäure Das ist, was das Wasserstoffbenzoyl für die Benzoësäure ist, indem 1 Atom Wasserstoff in den Typen Wasserstoff und Wasser durch die Gruppirung $C_{20}H_9O_8$ ersetzt ist.

dann zu entstehen, wenn diese Oxydation langsam erfolgt; übrigens kennt man die Bedingungen seiner Bildung nicht genau, so dass es nicht immer gelingt, es nach Belieben darzustellen.

Wenn man 3,5 Theile Salpetersäure von 1,4 sp. G. mit 10 Th. Wasser verdünnt, und die Flüssigkeit nach Zusatz von 1,4 Th. Narkotin bei einer Temperatur von 49° erhält, scheidet sich anfangs etwas Stickstoffopianyl (§ 2167); wenn sich nichts mehr niederschlägt, filtrirt man und übersättigt die filtrirte Flüssigkeit mit Kali, um das Cotarnin zu fällen. Man concentrirt nun die alkalische Flüssigkeit durch Abdampfen; es entstehen dann Krystalle von salpetersaurem Kali, wovon man die syrupartige Mutterlauge decantirt. Man behandelt dieselbe mit Alkohol zur Abscheidung des kohlensauren Kali's, entzieht den Alkohol durch Destillation und setzt zum erkälteten Rückstand Salzsäure; es scheidet sich dann Wasserstoffopianyl, sowie Opiansäure und Hemipinsäure ab, welche offenbar durch secundäre Oxydation entstehen. Man erhitzt diesen Niederschlag mit einer grossen Menge Wasser zum Sieden: das Wasserstoffopianyl krystallisirt dann zuerst beim Erkalten.

Diese Verbindung erscheint in langen, farblosen Nadeln und ist sehr schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich. Es löst sich ebenso in Alkohol und Aether. Es schmilzt in siedendem Wasser; in trocknem Zustand schmilzt es bei 110° und erstarrt bei 104,5°.

Es enthält:

	Anderson.			Berechnet.
Kohlenstoff	61,49	61,76	61,55	61,85
Wasserstoff	5,32	5,43	5,21	5,15
Stickstoff	,,	,,	,,	33,00
				100,00.

Es löst sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure, ohne sie zu färben; aber die Flüssigkeit röthet sich in der Wärme. Kochende Salpetersäure zersetzt es. Schwefelwasserstoff greift es nicht an. Kali und Ammoniak lösen es nicht leichter als reines Wasser.

Die Oxyde der Metalle verbinden sich nicht damit.

Bei einem Versuche erhielt Anderson einen bei 96,1 schmelzbaren Körper, welcher ein Hydrat des Wasserstoffopianyls (Kohlenstoff 58,83—58,84; Wasserstoff 5,17—5,42) zu sein scheint; doch konnte er ihn nicht wieder erhalten.

§ 2158. Das *Mekonin*[1], gefunden im Opium von Dublanc, d. j. und später in reinem Zustand erhalten von Couerbe, zeigt die Zusammensetzung des Opianyls und könnte wohl derselbe Körper sein.

Nach Couerbe ist das Mekonin weniger reichlich im Opium[2]; das von Smyrna scheint am meisten davon zu enthalten. Man erschöpft es durch kaltes Wasser, filtrirt den Auszug und dampft ab; man fällt ihn vollständig durch Ammoniak, welches das Morphin und Narkotin trennt; man concentrirt die filtrirte Flüssigkeit abermals bis zur Consistenz einer flüssigen Melasse und überlässt sie vierzehn Tage lang der Ruhe an einem kühlen Ort. Es setzen sich dann Krystalle ab, welche man abpresst und bei gelinder Wärme trocknet; ausser Mekonin enthalten sie noch mekonsaure Salze und andere Substanzen. Man erschöpft sie durch siedenden Alkohol von 36° und concentrirt den Auszug, bis er Krystalle absetzt. Man sammelt dieselben und löst sie in siedendem Wasser auf, um sie mit Thierkohle zu behandeln; zuletzt vollendet man ihre Reinigung, indem man sie aus Aether krystallisirt.

Das Mekonin krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit zugeschärften Enden; es ist vollkommen weiss, geruchlos, anfangs ohne Geschmack, später aber sehr scharf in dem Maass, als sich die Substanz allmälig im Mund auflöst. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, krystallisirt sehr leicht aus diesen Flüssigkeiten; erfordert 265,7 Th. kaltes Wasser und nur 18,5 Th. kochendes zur Auflösung. Alkohol und Aether lösen es noch leichter.

Es schmilzt bei 90° zur farblosen Flüssigkeit, welche bis 75° flüssig bleibt; bei höherer Temperatur[3]) kocht es und destillirt unverändert; beim Erkalten gesteht es zu einer fettähnlichen Masse.

Es enthält:

---

1) Dublanc d. j. (1826), Ann. de Chim. et de Phys. L. 17. — Couerbe, ebd., L. 337; LV. 136. — Regnault ebd., LXVIII. 157. — R. Schindler, Pharm. Centralblatt V. 930.

2) 1000 Th. Opium liefern 0,5 Th. Mekonin nach Couerbe, 0,8 nach Schindler und 2—8 Th. nach Mulder.

3) Couerbe giebt den Kochpunkt zu 155° an, Regnault dagegen, welcher die Dichtigkeit des Dampfes zu bestimmen suchte, konnte bis 275° erhitzen, ohne dass die Substanz zu sieden begann.

	Couerbe.				Regnault.			$C_{20}H_{10}O_8$.
Kohlenstoff	60,87	61,06	60,86	61,63	61,36	61,22	61,58	61,85
Wasserstoff	5,11	5,11	5,09	5,21	5,40	5,33	5,30	5,10
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	35,05
								100,00.

Die wässrige Lösung des Mekonins fällt das neutrale essigsaure Blei nicht, wohl aber das basische.

Die fixen Alkalien lösen es auf, Ammoniak aber wenig.

Wenn man Chlor auf Mekonin leitet, absorbirt es dasselbe in grosser Menge und bildet eine gelbe Substanz, welche ein Gemenge ist von einer gechlorten harzigen Substanz und eines in schönen prismatischen Nadeln krystallisirbaren Körpers, löslich in Kali, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem. Dieses Product (*Mechloinsäure*) enthält kein Chlor. Es hat bei der Analyse ergeben: Kohlenstoff 48,72; Wasserstoff 4,07.

Salzsäure löst das Mekonin ohne Veränderung auf.

Mit ihrem halben Gewicht verdünnte Schwefelsäure löst das Mekonin ohne Veränderung, die farblose Flüssigkeit nimmt beim Abdampfen eine dunkelgrüne Farbe an; wenn man dann Alkohol zusetzt, wird die Farbe rosenroth und dieselbe wird beim Verdunsten des Alkohols abermals grün. Wasser fällt braune Flocken aus der grünen Auflösung.

Concentrirte Salpetersäure löst das Mekonin in der Kälte auf, indem sie sich gelb damit färbt. In der Wärme erhält man Nitromekonin.

§ 2159. Das *Nitromekonin* [1]) oder die Hyponitromekonsäure, $C_{20}H_9CNO_4)O_8$ entsteht, wenn man die Auflösung des Mekonins in concentrirter Salpetersäure zur Trockne abdampft; man erhält dadurch eine geschmolzene Masse, die beim Erkalten krystallisirt. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser und aus Alkohol.

Man erhält das Nitromekonin in langen, flachen Prismen mit quadratischer Grundfläche, es ist schwach gelblich gefärbt, schmilzt bei 150° und verflüchtigt sich zu einem grossen Theil bei 190° (?), während ein anderer Theil sich zersetzt. Es ist löslich in Wasser

1) Couerbe (1835), Ann. de Chim. et de Phys. LIX. 141.

und Alkohol; aus letzterem krystallisirt es am besten. Aether löst es gleichfalls auf. Die wässrige Lösung ist schwach sauer.

Man hat im Nitromekonin gefunden:

	Couerbe.		$C_{20} H_9 (NO_4) O_8$.
Kohlenstoff	50,24	40,62	50,20
Wasserstoff	3,98	3,94	3,76
Stickstoff	6,36	,,	5,90
Sauerstoff	,,	,,	40,41
			100,00.

Säuren lösen das Nitromekonin bei gelinder Wärme und es krystallisirt daraus beim Erkalten.

Kali, Natron, Ammoniak und die alkalischen Erden lösen es mit grosser Leichtigkeit, indem sie sich roth damit färben; die Säuren fällen es wieder aus der Auflösung.

Eisen- und Kupfersalze werden durch Nitromekoninlösung gefällt, erstere gelblich roth, letztere blass grün; die Salze des Mangans, Kalks, Quecksilbers, Goldes und Bleies werden nicht davon gefällt.

§ 2160. *Opiansäure*[1]), $C_{20} H_{10} O_{10}$. — Sie entsteht durch Oxydation des Narkotins durch ein Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure, durch Platinchlorid oder verdünnte Salpetersäure. Wöhler verfährt dabei auf folgende Weise: Man löst das Narkotin in einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure, setzt feines Pulver von Braunstein dazu, erhitzt zum Sieden und erhält letzteres einige Zeit. Man filtrirt die röthlich gelbe Flüssigkeit; beim Erkalten lässt dieselbe Opiansäure in kleinen Krystallen fallen, welche man abfiltrirt und mit kaltem Wasser abwäscht. Man entfärbt sie auch durch Kochen mit unterchlorigsaurem Natron und zersetzt die Auflösung wieder durch Zusatz von Salzsäure; die Opiansäure setzt sich dann beim Erkalten der Flüssigkeit ab; man krystallisirt sie aus siedendem Wasser um.

---

1) Liebig und Wöhler (1842), Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. 126. — Wöhler, a. a. O. — Blyth, a. a. O. — Anderson, a. a. O.

Mehrere Chemiker schreiben Berzelius die genaue Formel der Opiansäure zu. Es ist aber ein Irrthum: wenigstens bereits ein Jahr vor Veröffentlichung des Jahrbuches von Berzelius habe ich in meinen Comptes rendus (1845, S. 61) die von Wöhler für Narkotin und Opiansäure angenommenen Formeln berichtigt und durch die noch jetzt geltenden Formeln ersetzt.

Nach Blyth kann man sich auch folgender Methode bedienen: Man löst das Narkotin (ungefähr 60 Gramm) in verdünnter Salzsäure, fällt mit Platinchlorid, verdünnt mit Wasser und lässt das Ganze mit einem Ueberschuss von Platinchlorid kochen. Sie färbt sich bald dunkelroth; man erhält sie einige Zeit im Sieden, bis an der Oberfläche der Flüssigkeit rothe Prismen von chlorplatinsaurem Cotarnin erscheinen; hierauf filtrirt man und lässt erkalten. Die Flüssigkeit setzt hierauf feine Nadeln von Opiansäure ab. Die Mutterlauge liefert rhomboidale Prismen von Hemipinsäure.

Nach Anderson kann man die Opiansäure durch Abdampfen der Flüssigkeit erhalten, woraus das Wasserstoffopianyl abgeschieden wurde. (Vgl. § 2157.)

Die Opiansäure krystallisirt in kleinen Prismen, welche oft strahlig gruppirt und verworren sind, so dass sie ein voluminöses Netz bilden. Sie ist farblos, von schwach bitterem Geschmack und schwach saurer Reaction. Sie ist wenig auflöslich in kaltem Wasser, aber leicht auflöslich in kochendem. Sie löst sich gleichfalls in Alkohol und Aether.

Bei 100° getrocknet, enthält sie:

	Wöhler.			*Blyth.*		*Laurent* [1].
Kohlenstoff	57,47	56,83	57,32	57,24	56,79	57,10
Wasserstoff	4,99	4,80	4,64	4,82	4,91	4,88
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Anderson.			Berechnet.
Kohlenstoff	56,99	57,12	56,96	57,14
Wasserstoff	5,07	4,93	4,98	4,76
Sauerstoff	,,	,,	,,	38,10
				100,00.

Die Opiansäure schmilzt bei 140°, ohne am Gewicht zu verlieren; wenn man sie in einer Retorte erhitzt, steigt sie an den Wänden empor und destillirt so, ohne sich zu verflüchtigen. Bei Luftzutritt erhitzt, verbreitet sie aromatische Dämpfe, die an den Geruch der Vanille erinnern; diese Dämpfe sind entzündbar und verbrennen mit russender Flamme. Die Opiansäure erleidet übrigens durch die Einwirkung der Hitze eine wesentliche Veränderung: sie bleibt nach dem Erkalten

1) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XIX. 370.

noch lange Zeit weich und durchscheinend; sie lässt sich wie Terpentin in Fäden ziehen; allmälig aber wird sie trüb und erhärtet, ohne ein krystallinisches Gefüge anzunehmen. In diesem Zustand zeigt sie dieselbe Zusammensetzung wie die krystallisirte Säure, ist aber unlöslich in Wasser, Alkohol und selbst in den verdünnten Alkalien: sie löst sich erst nach längerer Zeit in einer kochenden Kalilösung. Wenn man sie in Wasser bringt, wird sie milchweiss; beim Erhitzen verwandelt sie sich in eine weisse, erdige Masse, während sich nur eine sehr kleine Menge davon auflöst; diese setzt sich beim Erkalten in Flocken ab, worin man unter dem Mikroskop vierseitige Prismen und palmzweigartig gruppirte Nadeln entdeckt.

Mit einem Ueberschuss von Platinchlorid erhitzt (Blyth) oder mit braunem Bleihyperoxyd und Schwefelsäure (Wöhler), verwandelt sich die Opiansäure in Hemipinsäure (§ 2168). Das Bleihyperoxyd allein greift die Opiansäure nicht an.

Wenn man sie in einem Strom von Chlorgas schmilzt, entwickelt sie Chlorwasserstoffsäure und Wasser und bildet ein harziges Product von röthlich gelber Farbe.

Schweflige Säure löst sie auf und bildet damit opianschweflige Säure (§ 2163).

Schwefelwasserstoff verwandelt sie in der Wärme in Sulfopiansäure (§ 2164):

$$C_{20}H_{10}O_{10} + 2HS = C_{20}H_{10}O_8S_2 + 2HO.$$
Opiansäure. Sulfopiansäure.

§ 2161. Die neutralen opiansauren Salze lassen sich durch nachstehende allgemeine Formel ausdrücken:

$$C_{20}H_9MO_{10} = C_{20}H_9O_9, MO.$$

Die siedende Auflösung der Opiansäure löst unter Aufbrausen die kohlensauren Salze des Baryts, Kalks, Bleies und Silbers und liefert damit krystallisirbare Salze.

Das *opiansaure Ammoniak* erhält man in dicken Tafeln bei freiwilliger Verdunstung eines Gemenges von Alkohol und einer gesättigten Lösung von Opiansäure in Ammoniak.

Wenn man eine Auflösung von Opiansäure in Ammoniak abdampft, so bleibt eine amorphe durchsichtige Masse zurück, welche, mit Wasser behandelt, sich nur zum Theil auflöst, unter Zurücklassung von Opiammon (§ 2166) in unlöslichem Zustande.

Der *opiansaure Baryt*, $C_{20}H_9BaO_{10} + 2Aq.$, bildet strahlige Prismen, welche in der Hitze verwittern unter Verlust von 6 Proc. = 2 Atom Wasser.

Der *opiansaure Kalk* ist löslich und krystallisirbar.

Das *opiansaure Blei*, $C_{20}H_9PbO_{10} + 2Aq.$ bildet glänzende, durchsichtige, warzenförmige, wenig lösliche Krystalle; sie enthalten 5,45 Procent = 2 Atome Krystallwasser, schmelzen bei 150°, und fangen an, sich zu zersetzen bei 180°. In der Wärme krystallisirt dieses Salz bisweilen in wasserfreiem Zustand in kleinen, seidenglänzenden, in Büschel vereinigten Prismen. Es ist auflöslich in Alkohol.

Das *opiansaure Silber*, $C_{20}H_9AgO_{10} + xAq.$, krystallisirt in durchsichtigen kurzen Nadeln, die stets eine gelbe Färbung zeigen, wenn man sie in Masse betrachtet; es enthält Krystallwasser, das es gegen 100° verliert. Es schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Getrocknet enthält es:

	Wöhler.	Berechnet.
Kohlenstoff	37,85	37,85
Wasserstoff	3,10	2,84
Silberoxyd	36,69	36,59.

§ 2162. Das *opiansaure Aethyl* [1]) oder der Opianäther, $C_{20}H_9(C_4H_5)O_{10}$, entsteht leicht, wenn man schwefligsaures Gas in eine warme Auflösung von Opiansäure in Alkohol leitet. Bei der Concentration der Flüssigkeit setzt sich der Aether in krystallisirtem Zustand ab.

Wöhler konnte es durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Opiansäure mit salzsaurem Gas nicht erhalten. Anderson erhielt es einmal durch Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen Auflösung von opiansaurem Kali. Es bildet kleine in Bündel oder Kugeln vereinigte Prismen, ohne Geruch, von schwach bittrem Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 92° und gesteht beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Es lässt sich zwischen zwei Uhrgläsern sublimiren. Bedeutend über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bleibt es lange weich und amorph. Es erträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen.

Es enthält:

---

1) Wöhler (1844), a. a. O.

	Wöhler.		*Anderson.*	Berechnet.
Kohlenstoff	60,23	60,77	59,86	60,50
Wasserstoff	5,70	5,84	5,90	5,88
Sauerstoff	,,	,,	,,	33,62
				100,00.

Wenn man es mit Wasser kocht, schmilzt es zu einem klaren, schweren Oel, welches sich endlich unter Zersetzung in Alkohol und Opiansäure auflöst. Diese Umwandlung erfolgt schneller mit Aetzkali.

In der Kälte greift Ammoniak dasselbe nicht an.

§ 2163. Die *opianschweflige Säure*[1]) entsteht durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf Opiansäure. Die Opiansäure löst sich in beträchtlicher Menge in einer warmen Lösung von schwefliger Säure, ohne sich beim Erkalten wieder abzusetzen; diese Auflösung besitzt einen bitteren Geschmack und einen süsslichen Nachgeschmack. Abgedampft in gelinder Wärme, lässt sie opianschweflige Säure als krystallinische, durchsichtige, geruchlose Masse zurück. Beim Verdünnen mit Wasser entwickelt sie schweflige Säure und trübt sich durch freigewordene Opiansäure (?). Die Krystalle der opianschwefligen Säure enthalten gewöhnlich Schwefelsäure[2]), die Wöhler als zufällig betrachtet, denn frisch bereitete Lösung von Opiansäure in schwefliger Säure enthält keine Schwefelsäure.

Durch Erwärmen mit Salzsäure und seleniger Säure liefert die opianschweflige Säure eine Ablagerung von Selen; mit Goldchlorid liefert sie metallisches Gold.

Die kohlensauren Salze des Baryts und Bleies lösen sich in der Auflösung der Opiansäure in schwefliger Säure unter Bildung krystallisirbarer Salze.

Der *opianschwefligsaure Baryt* bildet farblose, glänzende rhomboidische Tafeln. Er löst sich langsam in Wasser; verliert sämmtliches Krystallwasser bei 140°, wird trüb und beginnt, sich zu zersetzen.

Das *opianschwefligsaure Blei* bildet vierseitige Prismen mit

1) Wöhler (1844), a. a. O.

2) Sollte diese Schwefelsäure nicht vielleicht ein nothwendiges Product sein? Es könnte in der That sein, dass die schweflige Säure die Opiansäure in Opianylhydrür überführt und dass dieses Aldehyd sich sodann mit schwefliger Säure verbinde, wie dies bei Wasserstoff-Benzoyl, -Cumyl, -Salicyl u. s. w. geschieht.

schiefer Endfläche, deren Kanten durch breite Flächen vertreten sind, so dass die Krystalle gewöhnlich sechsseitige Tafeln bilden. Sie verändern sich an freier Luft nicht; bei 130° verlieren sie 6,5 Procent, d. h. die Hälfte ihres Krystallwassers; das übrige entweicht erst bei 170°, während sich zugleich das Salz verändert. Das krystallisirte Salz enthält:

	Wöhler.	Berechnet.	
		a.	b.
Kohlenstoff	29,23	29,05	30,22
Wasserstoff	3,00	3,14	3,27
Schwefel	8,10	7,74	8,06
Bleioxyd	26,67	27,11	28,21.

Die Rechnung führt zu folgenden zwei Formeln:

a . . . . $C_{20} H_7 Pb O_8 S_2 O_4 + 6 Aq.$,

b . . . . $C_{20} H_9 Pb O_8 S_2 O_4 + 4 Aq.$

Die Formel führt zu der Annahme, dass die schweflige Säure sich mit Opiansäure verbindet unter Ausscheidung von Wasser;

$$C_{20} H_{10} O_{10} + S_2 O_4 = C_{20} H_8 O_8 . S_2 O_4 + 2 HO$$

Opiansäure. Opianschweflige Säure.

Nach der Formel b würde sich ein Theil der schwefligen Säure auf Kosten der Opiansäure oxydiren, indem sie diese in Wasserstoff-opianyl umwandelt, welche sich sodann mit einem andern Theil der schwefligen Säure verbinden würde. Die letztere Formel scheint mir die wahrscheinlichere; doch muss sie noch durch weitere Beobachtungen bestätigt werden.

Es ist übrigens zu bemerken, dass die zwei Formeln mehr Wasserstoff erfordern, als Wöhler gefunden hat.

§ 2164. *Sulfopiansäure,* $C_{20} H_{10} O_8 S_2$. — In der Kälte wirkt Schwefelwasserstoff nicht auf die Opiansäure; ebenso wenig Einwirkung nimmt man wahr, wenn man das Gas in eine siedende Lösung der Säure leitet; lässt man es aber in eine auf 70° erhitzte Lösung gehen, so trübt sie sich und setzt Sulfopiansäure ab, welche das Aussehen von präcipitirtem Schwefel hat. Man unterhält die Einwirkung einige Tage lang, indem man dafür sorgt, dass sich die Flüssigkeit nicht so stark erhitzt, dass der Niederschlag pulverig wird; man löst letzteren in Alkohol und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung.

Die Sulfopiansäure setzt sich dann als platte Prismen von gelber

Farbe ab. Diese Krystalle erweichen unter 100° und werden ganz flüssig bei der Temperatur des siedenden Wassers, indem sie ein blassgelbes Oel bilden, welches beim Erkalten zur amorphen durchsichtigen Masse gesteht; sie löst sich in Weingeist und wird wieder in amorphem Zustand durch freiwillige Verdunstung der Auflösung erhalten. Die Sulfopiansäure verändert sich demnach durch die Hitze wie die Opiansäure.

Sie enthält:

	Wöhler.			Berechnet.
Kohlenstoff	52,4	52,4	53,0	53,1
Wasserstoff	4,1	4,2	4,2	4,4
Schwefel	14,3	,,	,,	14,1
Sauerstoff	,,	,,	,,	28,4
				100,0.

Ueber 100° erhitzt zersetzt sich die Sulfopiansäure unter Entwicklung eines gelben Rauches, der sich zu feinen Nadeln verdichtet, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. Bei stärkerem Erhitzen entzündet sich die Sulfopiansäure und verbrennt unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Die Alkalien lösen die amorphe Sulfopiansäure, die Mineralsäuren fällen die gelbe Auflösung unter Bildung einer Art Emulsion, ohne Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Die alkalischen Lösungen zersetzen sich mit der Zeit und enthalten dann Schwefelalkalien.

Die Auflösung der amorphen Sulfopiansäure in Ammoniak giebt mit essigsaurem Blei einen reichlichen gelblichbraunen Niederschlag, der endlich schwarz wird; wenn man das Gemenge erhitzt, so entsteht sogleich Schwefelblei. Eine ähnliche Wirkung erhält man mit salpetersaurem Silber und einer ammoniakalischen Lösung der amorphen Sulfopiansäure.

Es ist noch nicht untersucht, wie sich die krystallisirte Sulfopiansäure zu den Basen verhält.

§ 2165. *Opianamide* oder *Stickstoffopianyle.* — Man kennt zwei Amid-Verbindungen, welche sich durch Alkalien in Opiansäure und Ammoniak verwandeln.

$$C_{40}H_{19}NO_{16} = 2\ C_{20}H_{10}O_{10} + NH_3 - 4\ HO.$$

Opiammon. Opiansäure.

$$C_{60}H_{20}NO_{26} = 3\ C_{20}H_{10}O_{10} + NH_3 - 4\ HO.$$

Teropiammon. Opiansäure.

Auf den Typus Ammoniak bezogen, lassen sich die beiden Amide folgendermassen formuliren:

Opiammon oder Opianyl- und Wasserstoffazotür $C_{40}H_{19}NO_{16} = N\left\{\begin{matrix} C_{20}H_9O_8 \\ C_{20}H_9O_8 \\ H \end{matrix}\right.$

Teropiammon oder Stickstoffopianyl $C_{60}H_{29}NO_{26} = N\left\{\begin{matrix} C_{20}H_9O_8 \\ C_{20}H_9O_8 \\ C_{20}H_9O_8 \end{matrix}\right. + 2Aq.$

Es ist möglich, dass das letztere Amid, statt Krystallwasser zu enthalten, vielmehr eine Aminsäure als Derivat vom Ammoniumhydrat ist und darstellt

das Triopianylammoniumhydrat $C_{60}H_{29}NO_{26} = N(C_{20}H_9O_8)_3 \left.\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right\}.$

§ 2166. Das *Opiammon* [1], $C_{40}H_{19}NO_{16}$, erhält man durch Umwandlung des opiansauren Ammoniaks. Die Opiansäure verschwindet augenblicklich im Aetzammoniak; dampft man die Auflösung, selbst bei sehr gelinder Wärme, ab, so erhält man keine Krystalle, sondern nur eine amorphe durchscheinende Masse, welche milchweiss wird, wenn man sie mit Wasser behandelt, und sich nur zum Theil auflöst unter Zurücklassung eines weissen Körpers, welcher Opiammon ist. Das Ammoniaksalz verwandelt sich vollständig in diesen Körper, wenn man die bei etwas über 100° getrocknete Masse so stark erhitzt, dass sich Ammoniak entwickelt. Es wird zuletzt citrongelb und löst sich nicht mehr in Wasser; man reinigt es durch siedendes Wasser von den letzten Spuren dieses Salzes.

Das Opiammon ist ein blassgelbes Pulver aus krystallinischen Theilchen bestehend. Es ist unlöslich in kaltem Wasser; kochendes greift es erst nach einiger Zeit und nur sehr wenig an; aber wenn man es mit Wasser auf 150° in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so löst es sich vollständig, indem es sich in Opiansäure umwandelt, welche sich beim Erkalten absetzt, und in opiansaures Ammoniak, welches in Auflösung bleibt.

Es enthält:

---

1) Wöhler (1844), a. a. O.

	Wöhler.		Berechnet.
Kohlenstoff	59,8	59,7	59,8
Wasserstoff	4,9	4,8	4,7
Stickstoff	3,7	3,8	3,5
Sauerstoff	,,	,,	32,0
			100,0.

Wenn man Opiammon erhitzt, so steigt es im Gefäss in die Höhe, ohne sich zu sublimiren; stärker bei Luftzutritt erhitzt, entwickelt es den Geruch der Opiansäure beim Schmelzen unter Ausstossen eines gelben Dampfes. Verdünnte Säuren ändern es nicht beim Erhitzen.

Wenn man Opiammon in ätzende Kalilauge bringt, so zeigt sich anfangs keine Einwirkung, aber nach einiger Zeit fängt das Opiammon an, sich aufzulösen, indem es die Flüssigkeit gelb färbt und Ammoniak entwickelt. Kohlensaures Kali wirkt auf dieselbe Weise. Die gelbe Färbung bleibt, selbst wenn man die Flüssigkeit kocht, bis sie Ammoniak entwickelt; sie enthält dann ein Gemenge von opiansaurem Kali und einem andern Salz aus einer stickstoffhaltigen Säure, welcher Wöhler den Namen *Xanthopensäure* [1]) giebt. Wenn man Salzsäure zu der warmen Flüssigkeit setzt, so wird sie milchig und setzt gelbe Flocken von Xanthopensäure ab, während Opiansäure beim Erkalten krystallisirt. Einer Analyse wurde die Xanthopensäure noch nicht unterworfen.

§ 2167. Das *Teropiammon* [2]), $C_{60}H_{29}NO_{26}$ wurde bis jetzt blos durch die Wirkung der verdünnten Salpetersäure auf Narkotin erhalten. Um es darzustellen, mischt man 3,5 Theile verdünnter Schwefelsäure von 1,4 mit 10 Theilen Wasser, setzt 1,4 Th. Narkotin zu und erhitzt die Substanz im Wasserbad auf 49°. Das Narkotin schmilzt dann und löst sich allmälig beim Umrühren, ohne salpetersaure Dämpfe oder Kohlensäure zu entwickeln. Nach seiner Auflösung setzt sich ein weisser Niederschlag von Teropiammon ab, dessen Menge, sehr veränderlich, nur gering ist im Vergleich zu dem angewendeten Narkotin; im günstigsten Fall erfüllt sich die Flüssigkeit mit voluminösen krystallinischen Flocken. Die Menge dieses Körpers scheint

1) Nach Wöhler entwickelt ein Ueberschuss von Aetzkali nicht mehr als ³/₄ vom Stickstoff des Opiammons als Ammoniak.

2) Anderson (1852), a. a. O.

von der Schnelligkeit abzuhängen, womit die Oxydation des Narkotins erfolgt; wenn sie nicht mehr zunimmt, filtrirt man die Flüssigkeit durch Asbest und löst den Absatz in siedendem Alkohol.

Das Teropiammon krystallisirt beim Erkalten in feinen, farblosen Nadeln; es ist unlöslich in Wasser. schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas leichter in kochendem, sehr wenig löslich in Aether. Getrocknet bei 100° hat es bei der Analyse ergeben:

	Anderson.		Berechnet.
Kohlenstoff	59,16	59,04	58,91
Wasserstoff	4,97	4,99	4,74
Stickstoff	2,18	2,06	2,29
Sauerstoff	„	„	34,06
			100,00.

Salzsäure greift das Teropiammon nicht an; Salpetersäure zersetzt es. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit gelber Farbe; wenn man die Flüssigkeit erwärmt, nimmt sie eine schöne karmoisinrothe Farbe an.

Ammoniak zersetzt es nicht.

Kochendes Kali entwickelt daraus Ammoniak und verwandelt es in opiansaures Salz.

§ 2168. Die *Hemipinsäure* [1], $C_{20}H_{10}O_{12} + 4$ Aq. ist ein Oxydationsproduct der Opiansäure:

$$\underset{\text{Opiansäure}}{C_{20}H_{10}O_{10}} + O_2 = \underset{\text{Hemipinsäure.}}{C_{20}H_{10}O_{12}}$$

Sie ist schwierig darzustellen, denn sie wird durch dieselben Einflüsse zersetzt, durch welche sie entsteht. Das Verfahren hierzu ist folgendes: Man erhitzt Opiansäure und braunes Bleihyperoxyd in Wasser bis zum Sieden, setzt tropfenweise Schwefelsäure zu, bis sich Kohlensäure zu entwickeln beginnt.

Hierauf lässt man die Flüssigkeit etwas abkühlen und setzt so viel Schwefelsäure zu, als nöthig zur vollständigen Fällung des Bleies; man filtrirt und dampft ab. Es ereignet sich öfters, dass die ersten Krystalle aus Opiansäure bestehen, die übrigens von der Hemipinsäure durch Krystallisation leicht zu trennen ist, da diese weit leichter löslich ist. (Wöhler.)

---

1) Wöhler (1844), a. a. O. — Blyth, a. a. O. — Anderson, a. a. O.

Man kann sie unmittelbar aus Narkotin mit einem Gemenge von Schwefelsäure oder Salzsäure mit Braunstein erhalten; aber dieses Verfahren ist nicht so zuverlässig wie das vorige.

Es entsteht gleichfalls Opiansäure durch Kochen mit Platinchlorid. (Blyth.)

Endlich findet sie sich auch in der Mutterlauge von der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf das Narkotin, wenn man bereits das Stickstoffopianyl, das Cotarnin, Wasserstoffopianyl und die Opiansäure davon getrennt hat; man fällt diese Mutterlauge mit essigsaurem Blei; und nachdem man den Niederschlag gewaschen, zersetzt man ihn durch Schwefelwasserstoff. (Anderson.)

Die Hemipinsäure krystallisirt in farblosen klinorhomboidischen Prismen. Sie besitzt einen schwach sauren und zusammenziehenden Geschmack; sie löst sich schwierig in kaltem Wasser. Alkohol und Aether lösen sie leichter. Die Krystalle verwittern an der Luft; auf 100° erhitzt, verlieren sie 13,5 Procent = 4 Atome Krystallwasser.

Bei 100° getrocknet, enthält sie:

	Wöhler.	*Blyth.*	*Anderson.*	Berechnet.
Kohlenstoff	52,94	52,93	53,17	53,14
Wasserstoff	4,65	4,58	4,64	4,42
Sauerstoff	,,	,,	,,	42,44
				100,00.

Wenn man sie zwischen zwei Glasplatten erhitzt, so sublimirt sie in glänzenden Blättern. Die verwitterte Säure schmilzt bei 180° und gesteht beim Erkalten zur krystallisirten Masse.

Ihre wässrige Auflösung zersetzt sich vollständig durch ein Gemenge von Bleihyperoxyd und Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlensäure.

§ 2169. Die neutralen *hemipinsauren Salze* werden durch folgende Formel ausgedrückt: $C_{20}H_8M_2O_{12} = C_{20}H_8O_{10}, 2MO$, indem die Hemipinsäure eine zweibasische Säure ist.

Die Hemipinsäure unterscheidet sich von der Opiansäure darin, dass ihre Blei-, Silber- und Eisensalze unauflöslich sind, während alle opiansauren Salze löslich sind.

Das *neutrale hemipinsaure Kali* ist sehr leicht löslich und ist schwer in krystallisirbarem Zustande herzustellen.

Das *saure hemipinsaure Kali,* $C_{20}H_9KO_{12} + 5Aq.$ erhält man

als dicke sechsseitige Tafeln beim Abdampfen einer Auflösung der Hemipinsäure, wovon die Hälfte mit Kali gesättigt wurde. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Sie enthält 5 Atome = 14,55 Procente Krystallwasser, das sie bei 100° verliert.

Das *hemipinsaure Eisenoxyd* ist ein schön pomeranzengelber Niederschlag.

Das *hemipinsaure Blei* ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag; er löst sich in essigsaurem Blei und scheidet sich davon später in krystallinischen Warzen.

Das *hemipinsaure Silber*, $C_{20}H_8Ag_2O_{12}$ bildet gleichfalls einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Es enthält:

	Wöhler.	*Blyth.*	*Anderson.*	Berechnet.
Kohlenstoff	27,19	27,98	,,	27,3
Wasserstoff	1,83	2,00	,,	1,8
Silberoxyd	52,88	52,75	53,05	52,7

§ 2170. Die *Aethylhemipinsäure*[1], $C_{20}H_9(C_4H_5)O_{12} + 3Aq. = C_{24}H_{14}O_{12} + 3Aq.$ erhält man, wenn man Chlorwasserstoffgas in eine Auflösung von Hemipinsäure in absolutem Alkohol leitet.

Sie krystallisirt in grossen Haufen von büschelförmig gruppirten Nadeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in kochendem und besitzt eine sehr saure Reaction. Sie enthält 3 Atome = 9,60 Procent Krystallwasser, welche sie bei 100° verliert.

Getrocknet enthält sie:

	Anderson.	Berechnet.
Kohlenstoff	56,54	56,69
Wasserstoff	5,67	5,51
Sauerstoff	,,	37,80
		100,00.

Ihre wässrige Lösung fällt weder die Salze des Bleies, noch des Silbers, bildet aber mit Eisenchlorid einen voluminösen, gelblich braunen Niederschlag.

Mit Kali gekocht scheidet die Aethylhemipinsäure Alkohol ab.

Die *hemipinsauren Salze* sind schwer in reinem Zustande zu erhalten.

Der *hemipinsaure Baryt*, erhalten durch Digestion der Säure mit kohlensaurem Baryt, bildet büschelförmig gruppirte Nadeln, die, wie es scheint, sehr veränderlich sind.

---

1) Anderson (1853), a. a. O.

Die Basis des Pfeffers.

§ 2171. Das *Piperin* [1]), $C_{68}H_{38}N_2O_{12}$ (?), entdeckt von Oerstedt, findet sich in den verschiedenen Arten des Pfeffers (*Piper nigrum, Piper longum*).

Um es auszuziehen, erschöpft man den weissen Pfeffer mit Alkohol von 0,833, verjagt den Alkohol und setzt Kalilauge zum Rückstand; diese löst eine harzige Masse auf, und lässt das Piperin in reinem Zustand zurück. Man reinigt es durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus starkem Alkohol. Schwarzer Pfeffer liefert weniger leicht reines Piperin.

Das Piperin krystallisirt in farblosen Prismen, die zum monoklinischen Systeme gehören [2]). (Beobachtete Combination, ∞ P . oP, bisweilen mit [∞ P ∞]. Neigung der Flächen, ∞ P : ∞ P, in der Ebene der geraden Diagonale und der Hauptaxe, = 84° 42′; o P : ∞ P = 75° 31′.) Es ist unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kochendem. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, namentlich in der Wärme; die Auflösung hat einen sehr starken Geschmack wie Pfeffer; in Aether ist es weniger löslich. Aetherische Oele und Essigsäure lösen es gleichfalls. Die Alkalien lösen es nicht auf. Die Auflösungen des Piperins haben keine Einwirkung auf das polarisirte Licht (Bouchardat).

Es enthält:

	Pelletier [3]).	*Liebig.*	*Regnault.*		*Varrentrapp u. Will.*	
Kohlenstoff	70,41	70,72	71,04	71,34	,,	,,
Wasserstoff	6,80	6,68	6,72	6,84	,,	,,
Stickstoff	4,51	4,09	4,94	,,	4,61	4,31
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,

1) Oerstedt (1819), Journ. für Chem. und Phys. v. Schweigger, XXIX. 80. — Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. XVI. 344. — Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. VI. 35. — Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII. 158. — Gerhardt, Revue scientif. X. 201. — Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XIX. 363. — Wertheim, Ann. der Chem. und Pharm. LXX. 58. — Anderson, Compt. rend. de l'Acad. XXXI. 136; XXXIV. 564. — Cahours ebd., XXXIV. 481 und 696. Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXVIII. 76.

2) Dauber, Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. 204.

3) Bei den Analysen von Pelletier und Liebig ist der Kohlenstoff nach dem alten Atomgewicht berechnet.

	Gerhardt.		*Laurent.*	Berechnet.	
				C_{68}	C_{70}
Kohlenstoff	71,52	,,	71,66	71,58	72,16
Wasserstoff	6,66	6,70	6,66	6,67	6,53
Stickstoff	4,79	4,84	,,	4,91	4,81
Sauerstoff	,,	,,	,,	16,84	16,50
				100,00	100,00.

Nach diesen Analysen bietet die Formel $C_{68} H_{38} N_2 O_{12}$ die meiste Wahrscheinlichkeit; die Formel $C_{70} H_{38} N_2 O_{12}$ erfordert weit mehr Kohlenstoff, als man darin gefunden hat.

Der Einwirkung der Wärme unterworfen schmilzt das Piperin bei ungefähr 100°; bei der trocknen Destillation bräunt es sich, liefert ein scharfes Brandöl mit kohlensaurem Ammoniak und lässt zuletzt Kohle zurück.

Concentrirte Salzsäure löst das Piperin in der Wärme. Chlorsäure löst es auf und scheidet es bei freiwilliger Verdunstung unverändert wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure löst das Piperin, indem sie sich roth färbt; Wasser fällt das Piperin daraus.

Die Wirkung der Salpetersäure auf das Piperin ist sehr energisch: salpetrigsaure Dämpfe entwickeln sich in Ueberfluss, begleitet von einem eigenthümlichen Geruch, dem der bitteren Mandeln ähnlich. Es entsteht ein bräunliches Harz, wovon ein Theil auf der Oberfläche schwimmt, während sich der übrige Theil im Ueberschuss der Salpetersäure auflöst, woraus er sich durch Wasser fällen lässt. Wenn man den Ueberschuss der Säure im Wasserbad verdunstet, erhält man einen braunen Rückstand, der sich in Kali mit prächtig blutrother Farbe auflöst; beim Kochen entwickelt sich Piperidin (§ 2173). Bei verlängerter Einwirkung der Salpetersäure scheint sich auch Oxalsäure zu bilden. Bei der Destillation mit Kalikalk liefert das Piperin ausser andern Producten Piperidin. Wenn man die Temperatur von 150° bis 160° nicht überschreitet, so entwickelt sich keine Spur von Ammoniak. Der braune Rückstand enthält eine Stickstoffsäure, die man durch Chlorwasserstoffsäure trennen kann. Diese Säure [1]) ist gelb und harzähnlich und wird durch Reiben stark elektrisch. Wenn man das Gemenge von Piperin und Kalk auf 200° erhitzt, so entwickelt sich auch Ammoniak und der Rückstand enthält dann eine stickstofffreie und nicht krystallisirbare Säure [2]). (Wertheim.)

1) Analyse: Kohlenstoff 73,56—74,17; Wasserstoff 7,0—6,86, Stickstoff 4,08.

2) Analyse: Kohlenstoff 71,41; Wasserstoff 5,65.

§ 2172. Die *Salze des Piperins* lassen sich nicht mit allen Säuren herstellen, da das Piperin eine sehr schwache Basis ist.

Das *chlorwasserstoffsaure Piperin* ist ein sehr beständiges Salz. Das Piperin absorbirt das Chlorwasserstoffgas (13,0 — 13,7 Procent, Will und Varrentrapp[1]), indem es sich gelb färbt; das Product schmilzt und krystallisirt beim Erkalten, Wasser zersetzt es; Alkohol löst es auf.

Das *chlorplatinsaure Piperin,* $C_{68} H_{38} N_2 O_{12}$, HCl, $PtCl_2$ erhält man in schönen dunkel orangegelben Krystallen, wenn man eine concentrirte alkoholische Auflösung von Piperin mit einer concentrirten alkoholischen Auflösung von Platinchlorid mischt und die Flüssigkeit dem freiwilligen Verdunsten überlässt, nach Zusatz eines Ueberschusses von concentrirter Salzsäure. Die Krystalle sind sehr gross; man spült sie mit starkem Alkohol ab. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, eine grössere Menge von Wasser scheint es theilweise zu zersetzen. Es ist ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, der es absetzt in Gestalt eines pomeranzengelben krystallinischen Pulvers. Man kann es bei 100° trocknen, ohne dass es sich verändert; aber es schmilzt bei etwas höherer Temperatur und zersetzt sich unter Aufblähen.

Es enthält[2]:

	Wertheim.				Berechnet.	
					C_{68}	C_{70}
Kohlenstoff	54,61	54,40	54,53	,,	52,54	52,26
Wasserstoff	5,48	5,40	5,26	5,05	5,02	4,94
Stickstoff	3,53	,,	,,	,,	3,60	3,55
Chlor	13,41	,,	,,	,,	13,71	13,50
Platin	12,60	12,68	12,75	12,78	12,76	12,55

Das *chlorquecksilbersaure Piperin*[3], $C_{68} H_{38} N_2 O_{12}$, HCl, 2 HgCl erhält man, wenn man ein Gemenge von 1 Th. Piperin, aufgelöst in schwach mit Salzsäure angesäuertem Alkohol, und 2 Th.

---

1) Will und Varrentrapp, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX. 283. — Nach der Formel $C_{68} H_{38} N_2 O_{12}$, 2 HCl, würden 100 Th. Piperin 12,8 Th. Chlorwasserstoffsäure absorbiren.

2) Man bemerkt, dass die Rechnung nach den zwei Formeln weniger Kohlenstoff erfordert, als Wertheim gefunden hat. Derselbe drückt auch das chlorplatinsaure Piperin durch die Formel $C_{70} H_{37} N_2 O_{10}$, HClPtCl_2 aus und nimmt im freien Piperin 2 Atome Krystallwasser an. Allein das Piperin verliert kein Wasser beim Erhitzen, ohne völlig zerstört zu werden.

3) Hinterberger, Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. 204.

gleichfalls in Alkohol gelöstes Quecksilberchlorid einige Tage stehen lässt. Es setzen sich gelbe Krystalle ab, unlöslich in Wasser, wenig löslich in concentrirter Salzsäure und kaltem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol.

Es enthält:

	Hinterberger.		Berechnet.	
			C_{68}	C_{70}
Kohlenstoff	46,96	46,55	46,49	47,71
Wasserstoff	4,47	4,51	4,44	4,38
Quecksilber	22,33	22,37	22,79	22,48

Derivate des Piperins.

§ 2173. Das *Piperidin*, $C_{10}H_{11}N = NH(C_{10}H_{10})$ [1]) entsteht durch die Einwirkung des Kali auf Piperin (Cahours) oder auf das Zersetzungsproduct des Piperins durch Salpetersäure (Anderson).

Um es zu erhalten, destillirt man 1 Th. Piperin mit $2^1/_2$ bis 3 Th. Kalikalk. Das Product in einer abgekühlten Vorlage aufgefangen, besteht aus Wasser, zwei verschiedenen flüchtigen Basen und einer Spur von einer neutralen Substanz von angenehm aromatischem Geruch, der an gewisse Verbindungen der Benzoësäure erinnert.

Wenn man die rohe Flüssigkeit mit Aetzkali in Stücken behandelt, so scheidet sich eine leichte, ölige Masse von stark ammoniakalischem Geruch, löslich in Wasser, aus: dies ist das Piperidin. Der Destillation unterworfen, geht es fast vollständig zwischen 105 und 108° über; gegen das Ende steigt das Thermometer rasch auf 102° und steht dann still. Das flüchtigste Product bildet über neun Zehntel der Flüssigkeit; man unterwirft es einer neuen Rectification.

Das Piperidin bildet eine farblose, vollkommen klare Flüssigkeit, welche geröthetes Lackmuspapier stark bläut, von sehr ätzendem Geschmack und stark ammoniakalischem Geruch, der zugleich an den des Pfeffers erinnert. Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, dem es sehr entschiedene alkalische Eigenschaften ertheilt. Es kocht constant bei 106°; die Dichtigkeit seines Dampfes wurde gefunden = 2,982 — 2,958 = 4 Volume.

---

1) Anderson (1851), a. a. O. — Cahours, a. a. O.

Es hat bei der Analyse geliefert:

	Cahours.			Berechnet.
Kohlenstoff	70,46	70,31	70,48	70,58
Wasserstoff	12,96	13,03	13,05	12,94
Stickstoff	16,60	„	„	16,48
				100,00.

Das Piperidin stellt Ammoniak dar, worin 2 Atome Wasserstoff durch die Gruppirung $C_{10}H_{10} = Pp_2$ (Piperyl) ersetzt sind; diese Gruppirung ist entweder untheilbar [1]), oder selbst zusammengesetzt aus zwei andern Gruppirungen, wovon jede 1 Atom Wasserstoff ersetzt, $C_x H_y$ und $C_{10-x} H_{10-y}$:

$$\text{Piperidin } C_{10}H_{11}N = N \begin{cases} H \\ C_x H_y \\ C_{10-x} H_{10-y}. \end{cases}$$

Die Auflösung des Piperidins verhält sich wie Ammoniak zu Salzlösungen; nichts destoweniger scheint es die Oxyde des Kupfers und Zinks nicht wieder aufzulösen.

Salpetrige Säure greift Piperidin lebhaft an, indem sie es in eine schwere Flüssigkeit von aromatischem Geruch verwandelt.

Cyansäure und Chlorcyan setzen das Piperidin in eine dem Harnstoff ähnliche Verbindung um (§ 2175). Die Jodverbindungen des Methyls, Aethyls und Amyls verwandeln es in Jodäthyl-Piperidin, Jodmethyl-Piperidin u. s. w. (§ 2175), Schwefelkohlenstoff, die Chlorverbindungen des Benzoyls, Acetyls, Cumyls etc. verwandeln es in Verbindungen, ähnlich den Amiden, um (§ 2179).

§ 2174. Die *Salze des Piperidins.* — Das Piperidin bildet vollkommen krystallisirte Verbindungen mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure u. s. w.

Das *chlorwasserstoffsaure Piperidin*, $C_{10}H_{11}N, HCl$ bildet lange, farblose Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; die alkoholische Auflösung hinterlässt es in langen Prismen. Diese Krystalle verflüchtigen sich durch schwaches Erhitzen und verändern sich an der Luft nicht.

1) Die Formel $C_{10}H_{10}$ ist die des Amylens (§ 1079), s. Th. II. S. 675 die Reaction des Ammoniaks auf Bromamylen. — Die Art des Verhaltens des Piperidins zu Jodmethyl und Aethyl zeigt an, dass 2 Atome Wasserstoff vom Ammoniak durch ein zusammengesetztes Radical ersetzt sind.

Das *chlorplatinsaure Piperidin*, $C_{10}H_{12}N, HCl, PtCl_2$ erhält man mit dem chlorwasserstoffsauren Piperidin und Platinchlorid. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und krystallisirt in orangegelben Nadeln, welche über einen Centimeter Länge erreichen, wenn die Krystallisation langsam erfolgt.

Dieses Salz ergab bei der Analyse [1]:

	Cahours.		Berechnet.
Kohlenstoff	20,37	20,53	20,68
Wasserstoff	4,26	4,19	4,13
Stickstoff	4,93	,,	4,82
Chlor	36,45	,,	36,65
Platin	33,83	33,80	33,75
			100,00.

Das *chlorgoldsaure Piperidin* erhält man mittelst Goldchlorid und chlorwasserstoffsaurem Piperidin als krystallinisches Pulver, welches aus kleinen Nadeln von schöner gelber Farbe besteht.

Das *jodwasserstoffsaure Piperidin*, $C_{10}H_{11}N, HI$ krystallisirt in langen Nadeln, welche viel Aehnlichkeit mit dem chlorwasserstoffsauren Salze haben.

Das *salpetersaure Piperidin*, $C_{10}H_{11}N, NO_6H$ erscheint als kleine krystallinische Nadeln. Man erhält es durch Sättigen des Piperidins mit verdünnter Salpetersäure und Verdunsten der Lösung im Vacuum. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von aromatischen Dämpfen.

Das *schwefelsaure Piperidin*, $2C_{10}H_{11}N, S_2O_6, 2HO$ erhält man unmittelbar durch Sättigen von Schwefelsäure mit Piperidin. Es ist krystallisirbar, sehr leicht löslich in Wasser und zerfliesslich.

---

1) Wertheim schrieb mir, dass er in sehr gut krystallisirtem chlorplatinsaurem Salz der flüchtigen Basis, erhalten durch Behandlung des Piperins mit Kali, gefunden habe:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	23,11	23,86	23,56
Wasserstoff	4,71	4,54	4,58
Platin	32,49	,,	32.41.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_{12}H_{13}N, HCl, PtCl_2.$$

Die Formel $C_{12}H_{13}N$ wäre die einer dem Piperidin homologen Basis.

Das *oxalsaure Salz*, $2 C_{10} H_{11} N, C_4 O_6, 2 HO$ erhält man durch Sättigen des Piperidins mit einer Auflösung von Oxalsäure. Das Salz scheidet sich beim Verdampfen der Flüssigkeit in feinen Nadeln ab, welche man durch Umkrystallisiren vollkommen rein erhält.

§ 2175. Das *cyansaure Piperidin* oder *Piperyl-Harnstoff*, $C_{10} H_{11} N, Cy, HO_2 = C_{12} H_{12} N_2 O_2 = C_2 H_2 Pp_2 N_2 O_2 = NH Pp_2 Cy O, HO$ entsteht, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Piperidin mit cyansaurem Kali kocht; man dampft das Gemenge zur Trockne ab und nimmt den Rückstand in starkem Alkohol auf, welcher nur den Piperidinharnstoff auflöst. Derselbe setzt sich bei freiwilliger Verdunstung in langen, weissen Nadeln ab. Es scheint sich auch zu bilden, wenn man Cyan oder feuchtes Chlorcyan zu Piperidin leitet.

Man erhält zwei ähnliche Verbindungen, wenn man Cyanmethyl oder Cyanäthyl auf Piperidin wirken lässt: die Reaction erfolgt unter Wärmeentwicklung und die Substanz wird fest; man erhält das Product, aus siedendem Alkohol krystallisirt, in langen glänzenden Nadeln, welche viel Aehnlichkeit mit dem Piperidinharnstoff haben.

Harnstoff	$C_2 H_4 N_2 O_2$	=	$NH_2 Cy. O \atop HO$ $\Big\}$,
Piperylharnstoff	$C_{12} H_{12} N_2 O_2$	=	$NH Pp_2 Cy. O \atop HO$ $\Big\}$,
Methyl-Piperylharnstoff	$C_{12} H_{11} (C_2 H_3) N_2 O_2$	=	$NH Pp_2 Cy. O \atop C_2 H_3 O$ $\Big\}$,
Aethyl-Piperylharnstoff	$C_{12} H_{11} (C_4 H_5) N_2 O_2$	=	$NH Pp_2 Cy. O \atop C_4 H_5$ $\Big\}$.

Die zwei letzteren Harnstoffe entsprechen den Methyl- und Aethylbasen, die jetzt beschrieben werden sollen.

§ 2175ª. *Methyl-, Aethyl-* und *Amylderivate des Piperidins*[1]). — Das Piperidin kann einen Theil seines Wasserstoffes austauschen gegen Methyl, Aethyl oder Amyl und bildet dann neue Basen, welche sich vom Ammoniak oder Ammoniumhydrat ableiten lassen:

Methylpiperidin	$C_{10} H_{10} (C_2 H_3) N$	$= N \begin{cases} C_2 H_3 \\ Pp \\ Pp \end{cases}$
Aethylpiperidin	$C_{10} H_{10} (C_4 H_5) N$	$= N \begin{cases} C_4 H_5 \\ Pp \\ Pp \end{cases}$

1) Cahours (1852), a. a. O.

Amylpiperidin	$C_{10}H_{10}(C_{10}H_{11})N$	$= N\begin{cases}C_{10}H_{11}\\Pp\\Pp\end{cases}$
Dimethyl-Piperylammoniumhydrat	$C_{10}H_{10}(C_2H_3)_2NO, HO$	$= \begin{matrix}N(C_2H_3)_2Pp_2O\\HO\end{matrix}\Big\}$
Diäthyl-Piperylammoniumhydrat	$C_{10}H_{10}(C_4H_5)_2NO, HO$	$= \begin{matrix}N(C_4H_5)_2Pp_2.O\\HO\end{matrix}\Big\}.$

§ 2176. Das *Methylpiperidin*, $C_{12}H_{13}N = N(C_2H_3)Pp_2$[1]. — Es entsteht, wenn man Jodmethyl auf Piperidin wirken lässt. Beide wirken sehr heftig auf einander: um das Umherschleudern zu vermeiden, muss man sich der Vorsicht bedienen, die Jodverbindung tropfenweise zur Basis zu setzen und die Röhre, womit man arbeitet, abzukühlen; wenn man gleiche Volume der zwei Flüssigkeiten anwendet, erhält man eine krystallisirte Masse von jodwasserstoffsaurem Methylpiperidin. Man trennt das Methylpiperidin davon mittelst Kali: es entsteht dabei ein ölartiges Liquidum, welches man rectificirt, nachdem man es mit Kali in Stücken digerirt hat.

Das Methyl-Piperidin bildet eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von ammoniakalisch-aromatischem Geruch; es ist auflöslich und kocht bei 118°. Die Dichtigkeit seines Dampfes wurde gefunden = 3,544.

Es bildet krystallisirbare Salze.

Das *chlorwasserstoffsaure Methylpiperidin*, $C_{12}H_{13}N, HCl$ krystallisirt in schönen farblosen Nadeln.

Das *chlorplatinsaure Methylpiperidin*, $C_{12}H_{13}N, HCl, PtCl_2$ erhält man mit dem vorigen Salze und Platinchlorid. Es ist löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol, der es bei freiwilliger Verdunstung bald in Nadeln, bald in Tafeln von schön orangegelber Farbe zurücklässt.

Das *jodwasserstoffsaure Methylpiperidin* ist ein krystallisirtes, in Wasser lösliches Salz.

Das *Aethylpiperidin*, $C_{14}H_{15}N = N(C_4H_5)Pp_2$. — Es entsteht als jodwasserstoffsaures Salz durch die Einwirkung des Jodäthyls auf Piperidin. Es erhitzt sich bedeutend bei der Berührung mit dem Jodwasserstoffäther; man muss daher das Gemenge abkühlen, um ein Herausschleudern zu verhüten. Das Gemenge, hierauf in einer ge-

---

1) Cahours (1852), a. a. O.

schlossenen Röhre im Wasserbad erhitzt, gesteht zu einer Masse von Krystallen von jodwasserstoffsaurem Aethylpiperidin. Man trennt das Aethylpiperidin davon durch Kali.

Das Aethylpiperidin bildet ein farbloses, sehr bewegliches Oel von grösserer Dichtigkeit als das Wasser; sein Geruch ist ähnlich dem des Piperidins; jedoch weniger ammoniakalisch und mehr aromatisch. Es löst sich in Wasser in geringerer Menge als das Piperidin; Kali in Stücken zur wässrigen Lösung gesetzt trennt das Aethylpiperidin vollständig davon. Alkohol und Aether lösen es leicht.

Es kocht bei 128°; die Dichtigkeit seines Dampfes wurde gefunden = 3,986.

Es bildet vollkommene Salze.

Das *chlorwasserstoffsaure Aethylpiperidin*, $C_{14} H_{15} N$, HCl bildet schöne Nadeln von grossem Glanz.

Das *chlorplatinsaure Aethylpiperidin*, $C_{14} H_{15} N$, HCl, $PtCl_2$ schlägt sich nieder, wenn man die concentrirten Lösungen des vorigen Salzes und des Platinchlorids mischt; der Niederschlag löst sich in vielem Wasser, besonders in der Wärme; es krystallisirt in voluminösen Prismen von pomeranzengelber Farbe bei freiwilliger Verdunstung seiner Lösung in einem Gemenge von gleichen Theilen Wasser und Alkohol.

Das *Amylpiperidin*, $C_{20} H_{21} N = N (C_{10} H_{11}) Pp_2$. — Man erhält es aus Piperidin mit Jodamyl. Beide erhitzen sich kaum, wenn man sie mit einander mischt; das Gemenge gesteht alsbald, wenn man es im Wasserbad in geschlossenen Röhren erhitzt. Nachdem der Versuch einige Tage fortgesetzt worden ist, wenn man die Krystalle in etwas Wasser aufnimmt und dann über Aetzkali in Stücken destillirt, geht Amylpiperidin über.

Diese Basis erscheint als farblose, ölige Flüssigkeit von Ammoniak- und zugleich Amylgeruch; es ist weniger löslich in Wasser als Methyl- und Aethylpiperidin; es kocht bei 186°. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist = 5,477.

Es bildet mit den meisten Säuren krystallisirbare Salze.

Das *chlorplatinsaure Amylpiperidin*, $C_{20} H_{21} N$, HCl, $PtCl_2$ scheidet sich in öligen Tropfen ab, wenn man eine Auflösung von Platinchlorid in eine heisse Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Amylpiperidin trägt; diese Tropfen verdichten sich nach einigen Stunden zur krystallinischen Masse; wenn man dieselbe bei gelinder Wärme

in verdünntem Alkohol auflöst und die Flüssigkeit einer langsamen Verdunstung überlässt, so scheiden sich Prismen ab, oft ziemlich voluminös, sehr hart und von schön pomeranzengelber Farbe.

Das *jodwasserstoffsaure Amylpiperidin*, $C_{20} H_{21} N, HI$ bildet breite, farblose, glänzende Blätter.

§ 2177. *Verbindungen des Dimethyl-Piperylammoniums.* — Die Jodverbindung $C_{10} H_{10} (C_2 H_3)_2 NI = N (C_2 H_3)_2 Pp_2 I$ entsteht durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Methylpiperidin:

$$\underset{\text{Methylpiperidin.}}{N (C_2 H_3) Pp_2} + \underset{\text{Jodmethyl.}}{C_2 H_3 I} = \underset{\text{Joddimethyl.}}{N (C_2 H_3)_2 Pp_2 I}$$

Das Methylpiperidin erhitzt sich schwach bei seiner Berührung mit Jodmethyl; das Gemenge in einer über der Lampe zugeschmolzenen Röhre erhitzt, erstarrt zuletzt vollständig. Nach einer Berührung von einigen Tagen, zerbricht man die Röhre, erhitzt, um den Ueberschuss des jodwasserstoffsauren Methyläthers zu verjagen und löst die krystallinische Masse in Alkohol. Die Auflösung setzt bei freiwilliger Verdunstung glänzende Krystalle von Joddimethyl-Piperylammonium ab.

Der Destillation unterworfen verflüchtigt sich dieses Salz zum Theil, während ein anderer Antheil sich zersetzt in Methylpiperidin und Jodmethyl; ebenso, wenn man die Krystalle über Kalihydrat in Stücken destillirt.

§ 2178. *Verbindungen des Diäthyl-Piperylammoniums.* — Die Jodverbindung entsteht durch die Einwirkung des Jodäthyls auf das Aethylpiperidin.

Das *Diäthyl-Piperylammoniumhydrat* erhält man, wenn man das Joddiäthyl-Piperylammonium mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem und gewaschenem Silberoxyd behandelt; es entsteht dabei eine Abscheidung von Jodsilber und eine Flüssigkeit, welche beim Verdunsten im Vacuum sehr leicht zerfliessliche Krystalle von bitterem Geschmack und stark alkalischer Reaction liefert. Stark erhitzt, zersetzen sie sich unter Bildung eines entzündlichen Gases und Aethylpiperidin.

Das *Chlordiäthyl-Piperylammonium* erhält man durch Auflösen der Krystalle des Chlordiäthyl-Piperylammoniumhydrats in Chlorwasserstoffsäure; die Auflösung erfolgt unter Entwicklung von Wärme; die Flüssigkeit liefert durch Concentration im Vacuum stark zerfliessliche Schuppen.

Das *chlorplatinsaure Diäthyl-Piperylammonium*, $N (C_4 H_5)_2$

$Pp_2Cl, PtCl_2$ schlägt sich bei Zusatz von Platinchlorid zu dem vorhergehenden Salz nieder. Wenn man die Flüssigkeiten verdünnt und kochend anwendet, so setzen sich beim Erkalten kleine pomeranzengelbe Krystalle ab, welche grosse Aehnlichkeit mit chlorplatinsaurem Kali haben.

Das *Joddiäthyl-Piperylammonium* ist das Product der Einwirkung des Jodäthyls auf Aethyl-Piperidin. Beide Substanzen erhitzen sich kaum, wenn man sie zusammenmischt. Wenn man letztres mit einem Ueberschuss von Jodäthyl mehrere Tage lang in einer an der Lampe zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad erwärmt, erhält man eine klebrige Masse, welche auf dem überschüssigen Jodwasserstoffäther schwimmt. Wasser löst es leicht und in allen Verhältnissen auf; die Auflösung krystallisirt im Vacuum nicht.

§ 2179. Den *Amiden ähnliche Derivate des Piperidins* [1]. Die wasserfreien Säuren und die entsprechenden Chlorüre wirken auf das Piperidin, indem sie damit den Amiden und Aminsäuren ähnliche Verbindungen bilden.

Die *Piperyl-Sulfocarbamidsäure.* — Wenn man Schwefelkohlenstoff tropfenweise zum Piperidin setzt, entsteht eine sehr lebhafte Reaction, die sich durch eine bedeutende Temperaturerhöhung offenbart. Man bemerkt keine Gasentwicklung bei dieser Wirkung; es zeigt sich nicht die mindeste Spur von Schwefelwasserstoff. Man muss mit Vorsicht verfahren, um Umherschleudern zu verhüten und den Schwefelkohlenstoff in Ueberschuss anwenden. Man bringt das feste Product in Alkohol, welcher es leicht auflöst, zumal in der Wärme. Die Auflösung setzt bei freiwilliger Verdunstung bald feine Nadeln, bald voluminöse Krystalle ab, deren Form dem monoklinischen System angehört. Gewöhnliche Combination [2], $oP. \infty P. + P. + 3P. 2P\infty [\infty P \infty]$. Neigung der Flächen, $\infty P : \infty P = 116^\circ 4'$; $\infty P : oP = 96^\circ 52'$; $\infty P : +P = 141^\circ 6'$; $\infty P : +3P = 166^\circ 23'$; $oP\infty = 140^\circ 30'$.

Cahours drückt diese Verbindung durch die Formel $C_{22}H_{22}N_2S_4$ aus, unterstützt durch die Gleichung:

$$C_2S_4 + \underset{\text{Piperidin.}}{2C_{10}H_{11}N} = C_{22}H_{22}N_2S_4.$$

---

1) Cahours (1852), a. a. O.

2) De Sénarmont, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXVIII. 89.

Die Reactionen dieses Products sind nicht beschrieben; es ist wahrscheinlich, dass es das Salz des Piperidins mit Piperylsulfocarbaminsäure ist:

Piperylsulfocarbamidsaures Piperidin $C_{22}H_{22}N_2S_4 = \left.\begin{matrix} N\,(CS)_2\,Pp_2.\,S \\ NH\,Pp_2\,H.S \end{matrix}\right\}$.

Das *Piperyl-Benzamid*, Benzopiperid oder Benzoyl- und Piperylazotür, $C_{24}H_{15}NO_2 = N\,(C_{14}H_5O_2)\,Pp_2$. — Wenn man Chlorbenzoyl auf Piperin wirken lässt, so entwickelt sich viel Wärme und man erhält eine ölige, schwere Flüssigkeit, die leicht von chlorwasserstoffsaurem Piperidin durch Waschen mit angesäuertem Wasser befreit werden kann. Wird das schwere Oel sich selbst überlassen, so verdichtet es sich bald. Wird die feste Masse in Alkohol aufgenommen, der sie leicht löst, so scheidet sie sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in schönen, farblosen Prismen ab.

Das Piperyl-Cuminamid oder Cumylpiperylazotür, $C_{30}H_{21}NO_2 = N\,(C_{20}H_{11}O_2)\,Pp_2$. — Das Chlorcumyl verhält sich zu Piperidin wie Chlorbenzoyl. Das Product krystallisirt in schönen Tafeln.

Die Basen der Chinarinden.

§ 2180. Die Chinarinden verdanken ihre fieberwidrige Kraft mehreren eigenthümlichen Basen [1]), nämlich:

Chinin und seine Isomeren, Cinchonidin und Cinchonicin . . . . $C_{40}H_{24}N_2O_2$
Chinin und seine Isomeren, Chinidin und Chinicin $C_{40}H_{24}N_2O_4$
Aricin oder Cinchovatin . . . . . . $C_{46}H_{26}N_2O_8$.

Die grauen Chinarinden enthalten vorzüglich Cinchonin (und seine Isomeren) mit sehr geringen Quantitäten Chinin; die gelben Chinarinden, unter denen namentlich die Calisaya oder Königschina anzuführen ist, sind bekannt durch das Vorwalten des Chinins (und seiner Isomeren); die rothen Rinden enthalten Chinin und Cinchonin (und ihre Isomeren) zugleich; die weissen Chinarinden endlich, die als Fiebermittel am wenigsten geschätzten, enthalten entweder Aricin, oder kleine Quantitäten von Cinchonin. Diese verschiedenen Basen

---

1) Das Pitayn von Peretti aus einer Pitayarinde ausgezogen (Journ. de Pharm. XXI. 513) ist keine eigene Basis. Nach Guibourt (Hist. de Drogues III. 141) enthält diese Rinde, sehr reich an Basen, Chinin und Cinchonin zugleich.

finden sich in den Rinden[1]) in Verbindung mit Chinasäure (§ 1457) und mit Chinagerbsäure (§ 2078).

Das Chinin und Chinidin können in das isomere Chinicin umgewandelt werden, wenn man eines ihrer Salze der Wirkung einer höheren Temperatur unterwirft. Unter ähnlichen Umständen verwandeln sich das Cinchonin und Cinchonidin in Cinchonicin.

Die leichte Löslichkeit des Chinins in Aether unterscheidet diese Base vom Cinchonin, das darin fast unlöslich ist. Die Salze des Cinchonins sind im Allgemeinen leichter löslich in Wasser als die Salze des Chinins. Die grüne Färbung, welche das Chinin und seine Isomeren durch den Einfluss des Chlorwassers und Ammoniaks zeigen, gestattet gleichfalls diese Basen vom Cinchonin und seinen Isomeren zu unterscheiden.

Durch die Einwirkung des Kalihydrats entsteht aus dem Chinin und Cinchonin, so wie ihren Isomeren das *Chinolein* (§ 2204), eine ölartige Basis, die man auch im Steinkohlentheer gefunden hat.

Chinin, seine Isomeren und Verbindungen.

§ 2181. Das Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4 + nAq$. — In unreinem Zustande erhalten durch Dr. Gomez von Lissabon, sowie von Pfaff, wurde das Chinin[2]) erst im Jahre 1820 von Pelletier und Caventou isolirt.

---

1) Nach Weddell sind die dünnen Rinden, die vorzugsweise Cinchonin enthalten, von den jungen Zweigen derselben Cinchoneen, welche später gelbe und rothe Rinden liefern, in denen das Chinin vorherrscht. Folgende sind die Verhältnisse des Cinchonins und Chinins nach Bidtel (Journ. für prakt. Chem. LXI. 287) in 100 Theilen Rinde von Cinchona lancifolia, Mutis:

	Chinin.	*Cinchonin.*
Stamm	2,72	0,313
Dicke Zweige	1,33	2,73
Dünne Zweige	1,03	1,89.

2) Fourcroy, Ann. de Chemie VIII. 118; IX. 7. — Vauquelin, ebenda, LIX. 30 und 148. — Gomez, Edinb. med. and surg. Journ. 1811, October, S. 420. — Pfaff, Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger X. 265. — Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XV. 291 u. 337. — Pelletier und Dumas, ebenda, XXIV. 169. — Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. XXVI. 49. — Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII. 113. — Gerhardt, Revue scientif. X. 186. — Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XIX. 363. — Strecker, Compt. rend. de l'Acad. XXXIX. 58.

Liebig hat seine Zusammensetzung festgestellt. Die hohe Wichtigkeit, welche diese Basis als Arzneimittel besitzt, hat eine grosse Zahl von Chemikern[1]) veranlasst, nach den vortheilhaftesten Methoden zu suchen, es aus den Chinarinden auszuziehen und von fremden Basen und andern Substanzen zu reinigen, welche es begleiten. Diese Arbeit ist ziemlich schwierig wegen der Leichtigkeit, womit die Basen der Chinarinden sich verändern und in gefärbte, harzartige Substanzen umwandeln.

Bloses Wasser zieht niemals und bei keiner Temperatur sämmtliche Basis aus den Rinden, sei es, weil das Chinin und Cinchonin zum Theil in unauflöslichen Verbindungen darin vorkommen, sei es, weil sie unauflöslich werden in Folge einer doppelten Zersetzung durch das Wasser (indem die Chinasäure durch Chingerbsäure verdrängt wird). Die Rinden, womit man wässrige Aufgüsse bereitet hat, enthalten daher noch viel Alkali und können zur Ausziehung des Chinins und Cinchonins benützt werden.

Sämmtliche Methoden der Ausziehung kommen darauf zurück, die Rinden mit verdünnter Säure zu behandeln und die organischen Basen der sauren Flüssigkeit durch Kalk oder Soda zu fällen. Der gewöhnlich befolgte Gang ist bis auf einige Abänderungen der folgende: Man kocht die gepulverte China eine Stunde lang mit wenigstens acht bis zehn Th. Wasser, welches mit 12 Proc. concentrirter Schwefelsäure versetzt ist, oder besser mit 25 Proc. Salzsäure; man lässt die Abkochung durch Leinwand laufen und unterwirft den Rückstand einer zweiten oder dritten Kochung, indem man mehr verdünnte saure Flüssigkeiten anwendet, bis die Rinde vollständig erschöpft ist. Wenn die Auszüge erkaltet sind, setzt man Kalkmilch in kleinen Portionen und in schwachem Ueberschuss zu, um auch den Farbstoff zu fällen.

---

1) Badollier, Ann. de Chim. et de Phys. XVII. 273. — Vorenton, ebd., XVII. 439. — Geiger, Repert. f. d. Pharm. XI. 79; Magaz. d. Pharm. VII. 44. — Buchner, Repert. f. d. Pharm. XII. 1. — Hermann, Berlin. Jahrb. d. Pharm. XXVII. 1. 116. — Stoltze, Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger XLIII. 457. — Henry, Journ. de Pharm. XI. 334. — O. Henry u. Plisson, Journ. de Pharm. XIII. 268 und 369. — Stratingh, Scheikund. Verhandt; Gröningen 1822 und im Auszug, Repert. f. d. Pharm. XV. 139. — Pelletier, Journ. de Pharm. XI. 249. — Duflos, Berl. Jahrb. der Pharm. XXVII. 1. 100. — Cassola, Journ. de Pharm. XV. 167. — Calvert, Journ. de Pharm. [3] II. 388. — Lebourdais, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXIV. 65.

Man lässt den Niederschlag ablaufen und unterwirft ihn einer allmälig verstärkten Pressung; die Flüssigkeiten von der Abseihung und Pressung werden in einem Gefässe vereinigt; sie geben mit der Zeit einen neuen Absatz. Der Presskuchen wird getrocknet, dann mit Alkohol in einem geschlossnen Gefässe im Wasserbad macerirt. Die Stärke des Alkohols, der hierzu angewendet wird, hängt von der Beschaffenheit der China ab; arbeitet man mit Calisaya, die besonders reich an Chinin ist, so ist ein Alkohol von 75—80 Proc. hinreichend; wenn die angewendeten Rinden arm an Chinin sind, so entspricht ein stärkerer Alkohol von 85—90 Proc. besser, indem das Cinchonin weit schwerer in schwachem Alkohol löslich ist als Chinin.

Wenn man so Rinden von grossem Gehalt an Cinchonin behandelt und nicht zu viel Alkohol anwendet, scheidet sich dasselbe beim Erkalten in krystallisirtem Zustand aus den alkoholischen Auszügen ab; man erhält noch mehr, wenn man die darüberstehende Flüssigkeit abgiesst und durch Destillation die Hälfte oder zwei Drittel des Alkohols abdampft. Die Mutterlauge hält das Chinin zurück; man neutralisirt sie mit Schwefelsäure, um ein Sulphat zu bilden und verfährt dann weiter, wie unten folgt.

Hat man es zu thun mit Rinden, worin das Chinin über das Cinchonin vorherrscht, so ist es vortheilhaft, die Trennung der beiden Basen dadurch zu bewirken, dass man den Unterschied in der Löslichkeit benützt, welchen sie als schwefelsaure Neutralsalze darbieten, indem das Cinchoninsalz das löslichere von beiden ist. Man fügt daher zu den alkoholischen Flüssigkeiten verdünnte Schwefelsäure bis zur kaum bemerkbaren sauren Reaction und nimmt den Alkohol durch Destillation weg. Beim Erkalten gesteht der Rückstand zur krystallinischen Masse aus schwefelsaurem Chinin; man scheidet die Mutterlauge durch die Presse ab und reinigt das Salz durch Kohle und Umkrystallisiren. Da die Mutterlauge noch eine beträchtliche Menge Basis enthält, kann man sie durch kohlensaures Natron im Ueberschuss fällen, den Niederschlag in schwefelsaures Salz verwandeln und dieses Salz umkrystallisiren.

Man hat übrigens gefunden, dass das Chinin sich in kleiner Menge in Kalkwasser und Chlorcalcium auflöst, so dass es vorzuziehen ist, bei der Behandlung der Chinarinden kohlensaures Natron zur Fällung der Basen zu nehmen.

Thiboumery nahm im Jahr 1833 ein Patent auf die Ausbeutung

eines Verfahrens, welches auf Benützung von flüchtigen Oelen statt des Alkohols beruht. Nachdem man die China mit einer Säure behandelt und das Chinin daraus durch Kalk niedergeschlagen hat, zerreibt man den Kalkniederschlag zu Pulver und behandelt ihn wiederholt mit Terpentin- oder Steinkohlenöl. Man sondert die Flüssigkeit durch Decantiren oder Filtriren vom Niederschlag. Wenn man sich eines fixen Oels bedient, so trennt man zunächst den Kalk, der eine unlösliche Seife damit bildet; zu diesem Zweck löst man den Niederschlag in einer Säure und fällt das rohe Chinin durch Ammoniak; nun behandelt man es in der Wärme mit Oel, welches es auflöst, ohne die braune Substanz zu berühren, womit es gemengt war. Man behandelt hierauf die ölige Auflösung mit Wasser, dem eine Säure zugesetzt ist, welche mit dem Chinin ein auflösliches Salz bilden kann, und da nun beide Flüssigkeiten ein sehr verschiedenes specifisches Gewicht haben, so trennt man sie durch einen Heber. Das Chinin wird dann durch ein Mineralalkali gefällt.

Sertürner[1]) hat mit dem Namen Chinoidin ein unkrystallisirbares basisches Product bezeichnet, welches sich in der Mutterlauge von der Darstellung des schwefelsauren Chinins findet. Dieses Chinoidin ist ein Zersetzungsproduct der Chinaalkaloide. Es hat zwei bestimmte Quellen seiner Entstehung: es entsteht bei der Fabrikation des schwefelsauren Chinins und namentlich in den Wäldern der neuen Welt, wenn der Holzhauer nach Abnahme der Rinde den Baum zum Trocknen an die Sonne legt; dann verändern sich die Salze des Chinins, Cinchonins u. s. w. und verwandeln sich in harzige und färbende Substanzen, welche den grösseren Theil des Chinoidins des Handels bilden. Pasteur fand wirklich, dass, wenn man irgend ein Chinin- oder Cinchoninsalz in verdünnter oder concentrirter Auflösung der Sonne nur einige Stunden aussetzt, sich dasselbe so verändert, dass die Flüssigkeit eine äusserst dunkle

1) Sertürner, Ueber die neuesten Fortschritte in der Chemie, Physik und Heilkunde III. 269.

Das Chinoidin ist nicht das einzige Product. Ausser den Farb- und Harzstoffen kann es Chinin und seine Isomeren, Chinidin und Chinicin enthalten, so wie Cinchonin und seine Isomeren, Cinchonidin und Cinchonicin. Chinin und seine Isomeren zeichnen sich durch ihre Löslichkeit in Aether aus. Heijningen ist es gelungen, aus der ätherischen Auflösung des Chinoidins gegen 50 bis 60 Proc. krystallisirtes Chinidin auszuziehen.

rothbraune Farbe annimmt; diese Veränderung ist übrigens derselben Art, wie die, welche durch erhöhte Temperatur entsteht. Pasteur glaubt, man würde die namhaften Verluste an Chinin, Cinchonin etc. vermeiden und die fernere Extraction dieser Basen erleichtern, wenn man die Vorsicht hätte, die Chinarinde sogleich vor dem Lichte zu schützen, sobald man sie eingesammelt hat, und dieselbe im Dunkeln zu trocknen. Der Chininfabrikant muss gleichfalls jede Einwirkung eines starken Lichtes vermeiden.

§ 2182. Durch ein Alkali aus der wässrigen Lösung eines seiner Salze gefällt, bildet das Chinin eine weisse geronnene Masse, im trocknem Zustand porös und zerreiblich, in der Hitze zusammenbackend. Es ist ziemlich schwer in Krystallen zu erhalten und man glaubte lange, dass es nicht krystallisirbar sei; aber wir werden sogleich sehen, dass es krystallisirte Hydrate bildet. Es ist ohne Geruch, sehr bitter und stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Es löst sich in ungefähr 350 Th. kalten und 400 Th. kochenden Wassers, ist äusserst leicht löslich in Alkohol und weit leichter löslich in Aether als Cinchonin. Es löst sich auch in Chloroform, in den ätherischen und fetten Oelen. Die letztere Eigenschaft kann zur Ausziehung der beiden Basen dienen.

Die alkoholische Lösung des Chinins lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach links[1]; $[\alpha]_r = -126^\circ,7$ für die Temperatur von 22°; die Erhöhung der Temperatur vermindert dieses Rotationsvermögen; die Gegenwart von Säuren dagegen vermehrt sie.

Getrocknet enthält das Chinin[2]:

	Liebig (a).			*Liebig* (b).		*Regnault.*		*Laurent.*	
Kohlenstoff	74,29	74,40	74,75	73,37	73,27	73,05	73,29	73,27	73,54
Wasserstoff	7,71	7,56	7,50	,,	,,	7,5	7,65	7,14	7,07
Stickstoff	8,50	8,15	,,	,,	,,	8,55	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Strecker.		Berechnet.
Kohlenstoff	74,0	74,1	74,07
Wasserstoff	7,5	7,5	7,41
Stickstoff	,,	,,	8,64
Sauerstoff	,,	,,	9,88
			100,00.

1) Bouchardat, Ann. de Chim. et de Phys.. [3] IX. 236.

2) Die Analysen b sind mit geschmolzenem Chinin angestellt, welches Liebig für

Wenn man eine Auflösung des Chinins in absolutem Alkohol der freiwilligen Verdunstung überlässt, so bleibt eine harzige Masse, gemengt mit einigen Nadeln, zurück; die ätherische Auflösung lässt blos einen harzigen Rückstand. Aber wenn man zu einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Chinin einen Ueberschuss von Ammoniak setzt und das Gemenge einige Zeit sich selbst überlässt, so sieht man an der Oberfläche feine Nadeln sich bilden, welche getrocknet das Aussehen eines amorphen Pulvers haben; dieses Product krystallisirt aus Alkohol eben so wenig als das präcipitirte Chinin; es enthält wie dieses 6 Atome = 14,28 Procente Krystallwasser (Liebig).

Ein anderes Hydrat von 2 Atomen = 5,2 Procente Wasser erhält man in krystallisirtem Zustand, wenn man frisch gefälltes und wohl gewaschenes Chinin dem Luftzutritt überlässt, indem man es bisweilen anfeuchtet; es lässt sich mit Alkohol umkrystallisiren (Van Heijningen[1])).

Das Chininhydrat (von 6 At. Wasser) schmilzt bei 120° zu einer farblosen öligen Flüssigkeit unter Verlust seines Krystallwassers. Die geschmolzene Substanz gesteht beim Erkalten zu einer durchscheinenden harzähnlichen Masse, welche beim Reiben elektrisch wird. Wenn man es im Vacuum schmilzt und langsam erkalten lässt, nimmt es ein krystallinisches Gefüge an. Vorsichtig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich in kleiner Menge ohne Zersetzung; bei raschem Erhitzen verkohlt es vollständig unter Entwicklung von Ammoniak (und Chinoleïn?).

Verdünnte Säuren lösen das Chinin leicht. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur, ohne es zu färben; in der Wärme wird die Auflösung roth und endlich schwarz. Gewöhnliche Salpetersäure löst es auch in der Kälte ohne Färbung.

Wenn man schwefelsaure Chininlösung mit braunem Bleihyperoxyd kocht unter Zutröpfeln von verdünnter Schwefelsäure, so erhält

---

reiner betrachtet als das Chinin der Analysen a. — Laurent drückt das Chinin durch die Formel $C_{38} H_{22} N_2 O_4$ aus.

1) Van Heijningen, Scheik. Onderzoek. V. 319 u. pharm. Centralblatt, 1850 S. 90. — Er giebt dem Hydrat mit 2 Atomen Wasser den Namen Chinin γ; es soll nach ihm ein neutrales krystallisirtes Sulphat mit 2 Atomen (4,71 Proc.) Krystallwasser liefern.

man ein rothes Product (Chinetin), zum Theil in Wasser löslich, zum Theil nicht, und mit Alkohol krystallisirbar [1]).

Wenn man Chlor auf Chinin leitet, welches in Wasser suspendirt ist, so löst sich die Basis, während die Flüssigkeit allmälig eine rosenrothe, violette und endlich dunkelrothe Färbung annimmt. Wird der Chlorstrom unterhalten, so schwächt sich die Färbung, während sich eine röthliche, klebrige Substanz an die Ränder der Glaswände hängt. Dieses Product löst sich in der Wärme in sauren Flüssigkeiten, aber es scheidet sich beim Erkalten abermals eine grosse Menge ab. In Alkohol gelöst, scheidet es sich bei freiwilligem Verdunsten als körniges Pulver ab, welches aus mikroskopischen Prismen zu bestehen scheint (Pelletier [2])).

Folgende Reaction ist charakteristisch für das Chinin: wenn man zur Lösung eines Chininsalzes frisch bereitetes Chlorwasser und dann einige Tropfen Ammoniak setzt, so entsteht eine grüne Färbung (R. Brandes [3]), André). Wenn man einen Ueberschuss des Ammoniaks vermieden hat, so wird die grüne Flüssigkeit auf Zusatz

1) E. Marchand, Journ. de Chim. médic. X. 362.

2) Pelletier, Ann. der Chem. u. Pharm. XXIX. 48. Journ. de Pharm. April 1838. — Brandes, Archiv d. Pharm. XIII. 65. — Brandes u. Leber, ebenda XVI. 259. — André, Ann. de Chim. et de Phys. LXXI. 195. — A. Vogel, Repert. f. Pharm. v. Buchner II. 289. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIII. 221; LXXXVI. 122.

3) Unter gewissen Umständen trennt sich ein grüner Niederschlag, während die darüber stehende Flüssigkeit smaragdgrün ist. Der grüne Niederschlag ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit grüner Farbe. Verdünnte Säuren lösen es mit dunkelbrauner Farbe, während es die Alkalien wieder mit seiner ursprünglichen Farbe davon abscheiden. Es ist ohne Geruch, unveränderlich an der Luft und verhält sich bei der Destillation wie Chinin. Es enthält kein Chlor.

Brandes und Leber haben darin gefunden:

Kohlenstoff	59,86
Wasserstoff	6,72
Stickstoff	9,20
Sauerstoff	24,22
	100,00.

Die Genannten drücken den grünen Körper (Dalleiochin) durch die Formel $C_{15}H_{10}NO_5$ aus, welche aber der Controle entbehrt. Sie haben ebenfalls zwei braune Substanzen (Rusiochin u. Melanochin) erhalten durch Abdampfen der grünen Flüssigkeit, worin sich der oben erwähnte Niederschlag gebildet hat; aber diese Substanzen zeigten nicht die Eigenschaften der Reinheit.

einiger neuer Tropfen von Chlorwasser violett und zuletzt dunkelroth (A. Vogel).

Wenn man concentrirtes, salzsäurefreies Chlorwasser in eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Chinin giesst, so dass es etwas gelblich wird, und fügt dann Ferrocyankalium als feines Pulver zu, bis es sich hell rosenroth färbt, so wird die Farbe bald dunkelroth, besonders auf Zusatz einer grossen Menge von Ferrocyankalium. Die rothe Farbe rührt nicht von einer Cyanverbindung her, denn man kann sie gleichfalls durch Kalk- und Barytwasser, durch phosphorsaures und borsaures Natron hervorbringen (A. Vogel).

Mit Jod zusammengerieben, liefert das Chinin eine braune Verbindung (§ 2189), dieselbe scheint auch den Niederschlag zu bilden, welchen man erhält, wenn man Jodkalium zu einem Chininsalz setzt.

Wenn man das Chinin mit sehr concentrirter Kalilauge erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas und Chinolein destillirt über[1]). Der Rückstand scheint ameisensaures Salz zu enthalten[2]).

Jodmethyl und -Aethyl verbinden sich unmittelbar mit dem Chinin zu neuen Jodbasen (§ 2191).

§ 2183. Die *Salze des Chinins* sind neutral oder sauer, die sauren röthen in der Regel Lackmus.

Sie sind im Allgemeinen sehr leicht löslich in Alkohol; bisweilen lösen sie sich auch in Aether. Sie sind durchschnittlich schwerer löslich in Wasser als die entsprechenden Cinchoninsalze. Sie besitzen einen sehr bitteren Geschmack.

Sie werden durch ätzende kohlensaure und zweifach kohlensaure Alkalien als weisse Gerinnsel gefällt; der Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht auflöslich. Sie werden durch Gallusgerbsäure gleichfalls gefällt.

Ihre Auflösung zeigt mit Chlor und Ammoniak die oben erwähnte Reaction.

Das *fluorwasserstoffsaure Chinin*[3]). — Frisch gefälltes Chinin löst sich leicht in Fluorwasserstoffsäure; aber das Salz, was man auf solche Weise erhält, krystallisirt nicht, selbst bei langer Ruhe.

---

1) Gerhardt, Revue scientif. X. 186.
2) Wertheim, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIII. 212.
3) Elderhorst, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV. 79.

Wenn man es fast zur Trockne abdampft, erhält man eine Masse aus concentrischen Nadeln, die rasch an der Luft verwittern. Das Salz ist sehr leicht löslich in Alkohol.

Die *chlorwasserstoffsauren Salze des Chinins*. — *α. Neutralsalz*, $C_{40} H_{24} N_2 O_4$, HCl + 3 Aq. Man erhält es leicht, wenn man Chinin in einem schwachen Ueberschuss von verdünnter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme löst. Beim Erkalten scheidet die Flüssigkeit das Salz in langen seidenglänzenden Fasern ab. Man kann es auch durch doppelte Zersetzung darstellen aus schwefelsaurem Chinin mit Chlorbaryum; letztere Methode ist vielleicht vorzuziehen, da das Salz bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure leicht harzig wird (Winkler). Auf 140° erhitzt in einem trocknen Luftstrom, verliert es 7,105 Proc. Krystallwasser.

β. Das *saure Salz*. Wenn man das Chinin in starkem Ueberschuss von Salzsäure auflöst, so erhält man ein zweifach chlorwasserstoffsaures Salz; allein im Wasser aufgelöst, krystallisirt es grösstentheils als Neutralsalz.

Das *chlorplatinsaure Chinin*, $C_{40} H_{24} N_2 O_4$, 2 (HCl, Pt Cl_2) + 2 Aq. — Wenn man Platinchlorid zu einer Auflösung von Chinin in einem schwachen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure setzt, entsteht sogleich ein flockiger weisslichgelber Niederschlag, der beim Umrühren krystallinisch und pomeranzengelb wird, er begiebt sich an den Boden des Gefässes und hängt sich an die Wände. Dieser Niederschlag entwickelt bei 100° noch kein Wasser, verliert aber 2, 37 Proc. = 2 Atome, wenn man auf 140° erhitzt (Gerhardt).

Das Salz getrocknet bei 100° enthält:

	Duflos.	*Liebig.*			*Gerhardt.*			*Laurent.*		Berechnet.
Kohlenstoff	,,	,,	,,	,,	34,34	31,34	,,	,,	,,	31,78
Wasserstoff	,,	,,	,,	,,	3,98	4,00	,,	,,	,,	3,71
Stickstoff	,,	,,	,,	,,	3,40	,,	,,	,,	,,	3,71
Chlor	28,4	,,	,,	,,	28,46	,,	,,	,,	,,	28,21
Platin	25,8	26,47	26,58	26,6	26,51	26,19	26,29	26,8	26,4	26,23
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	6,36
										100,00
Wasser, entwick. bei 140°	,,	,,	,,	,,	2,37	,,	,,	,,	,,	2,37.

Chloriridiumsaures Chinin. Gelber Niederschlag.

Chlorquecksilbersaures Chinin [1]), $C_{40} H_{24} N_2 O_4$, 2 (HCl, HgCl). — Man löst in starkem Alkohol gleiche Theile Chinin und Quecksilberchlorid und mischt beide Flüssigkeiten, nachdem man etwas Chlorwasserstoffsäure zur Chininlösung gesetzt hat. Bald setzt die Mischung einen ziemlich reichlichen, körnig-krystallinischen Niederschlag ab. Dieser Niederschlag entsteht sogleich, wenn man statt starken schwachen Alkohol anwendet, aber er ist dann nicht krystallinisch. Es ist wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether.

Chlorsaures Chinin. — Man erhält es, wenn man Chlorsäure mit Chinin sättigt. Es erscheint in platten, in Büscheln vereinigten Nadeln. Beim Erhitzen schmilzt es zur farblosen Flüssigkeit, die sich beim Erkalten zu einer Masse vom Ansehn eines durchsichtigen Firnisses verdickt; wenn man fortfährt es zu erhitzen, so zersetzt es sich plötzlich mit Explosion.

Ueberchlorsaures Chinin [2]), $C_{40} H_{24} N_2 O_4$, 2 $Cl O_8 H + 14$ Aq. — Man erhält es durch doppelte Zersetzung aus schwefelsaurem Chinin und überchlorsaurem Baryt. Es scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit in öligen Tropfen ab, welche sich bei schwachem Erwärmen wieder lösen und hierauf in Krystallen ausscheiden. Es bildet gestreifte, wenig regelmässige Prismen mit schwachem Dichroismus; ihre alkoholische Auflösung zeigt vorzüglich deutlichen Dichroismus. Die Krystalle sind rhomboïdale Oktaeder P. o P (Neigung der Flächen P zur Grundfläche = 149° 46′; dieselbe in der Ebene der grossen Diagonale und der senkrechten Axe = 80° 30′; dieselbe in der Ebene der kleinen Diagonale und der senkrechten Axe = 107° 32′. Verhältniss der Hauptaxe zur kleinen und grossen Diagonale: 1 : 0,3417 : 0,4411). Unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen gelassen, schmilzt das Salz bei gewöhnlicher Temperatur zur klaren, stark dichroïschen Masse. Mit Wasser erwärmt, schmelzen die Krystalle und lösen sich allmälig auf. Sie sind auch sehr löslich in Alkohol. Sie schmelzen gegen 45°; der Verlust an Wasser bei 110° beträgt 14,3 Proc., bei 150° bläht sich die Masse auf, und bei 160° wird sie wieder fest; der Wasserverlust

---

1) Hinterberger, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVII. 201.

2) Bödecker d. j., Ann. der Chem. u. Pharm. LXXI. 60. — Dauber, ebenda LXXI. 68.

beträgt alsdann 18,63 Proc. Stärkere Hitze bewirkt die Explosion des Salzes.

Bei gewisser Concentration seiner Auflösung scheidet es sich in rhombischen, stark glänzenden Tafeln ab, welche 4 Atome Krystallwasser enthalten (6,5 Proc.), welche es erst bei 210° verliert.

Das *jodwasserstoffsaure Chinin*. — *α*. Das *Neutralsalz* erhält man durch Sättigen von Jodwasserstoffsäure durch Chinin und Abdampfen der Auflösung bei gelinder Wärme. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, welches es beim Erkalten in Gruppen aus dünnen Nadeln abscheidet; es ist sehr leicht löslich in Alkohol. Ein Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure verwandelt es in saures Salz.

β. Das *saure Salz*, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HI + 5 Aq. krystallisirt in grossen Blättern von schön gelber Farbe und stark saurem Geschmack (Regnault).

Das *jodsaure Chinin*. — *α*. Das *neutrale*. Wenn man Jodsäure mit Chinin sättigt, die Flüssigkeit concentrirt und warm filtrirt, so krystallisirt dieselbe alsbald beim Erkalten in seidenglänzenden, ziemlich leicht in Wasser löslichen Nadeln.

β. Das *saure Salz*. Wenn man einen Ueberschuss von Jodsäure zum vorigen Salz oder zur Auflösung eines andern Chininsalzes setzt, so schlägt sich ein saures jodsaures Chinin nieder (Serullas).

Das *überjodsaure Chinin*[1], $C_{40}H_{24}N_2O_4$, IO_8H + 22 Aq. — Zur Darstellung dieses Salzes sättigt man eine alkoholische Auflösung von Chinin durch eine gleichfalls alkoholische Lösung von Ueberjodsäure und lässt das Gemenge in einem auf 30 oder 40° geheizten Trockenraum stehen. In dem Maass, als der Alkohol verdampft, sieht man kleine abgerundete Massen entstehen, von deren Mittelpunkt eine grosse Menge Nadeln ausgeht. Diese sind wenig in Wasser löslich, aber sie lösen sich leicht mit Hilfe einiger Tropfen Salpetersäure.

Wenn man eine wässrige Auflösung von Ueberjodsäure mit Chinin sättigt und im Vacuum stehen lässt, so erhält man eine ölige oder harzähnliche Substanz, welche allmälig krystallisirt.

Bei sehr wenig erhöhter Temperatur oxydirt die Ueberjodsäure das Chinin.

---

1) Langlois, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXIV. 274.

Das *unterschwefligsaure Chinin*[1], $2\,C_{40}\,H_{24}\,N_2\,O_4$, $S_2\,O_2\,S_2$, 2 HO (bei 100°). — Wenn man zu einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Chinin unterschwefligsaures Natron setzt, so entsteht ein flockiger, in kaltem Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. Dieser Niederschlag krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen Nadeln, welche ihr Krystallwasser durch Austrocknen bei 100° verlieren und sich in ein Pulver verwandeln, welches sehr elektrisch in der Wärme ist.

Das *unterschwefelsaure Chinin*. — Man bereitet es durch Fällung einer siedenden gesättigten Lösung von zweifach schwefelsaurem Chinin durch unterschwefelsauren Baryt in schwachem Ueberschuss, man filtrirt die Auflösung noch ganz heiss und lässt sie erkalten; das Salz krystallisirt und kann mit kaltem Wasser gewaschen werden, worin es wenig löslich ist.

§ 2184. Das *schwefelsaure Chinin*[2]. — Man kennt zwei schwefelsaure Salze.

α. Das *neutrale schwefelsaure Chinin*, fälschlich basisch schwefelsaures genannt, $2\,C_{40}\,H_{24}\,N_2\,O_4\,S_2\,O_6$, 2 HO + 14 Aq. Man erhält es, wenn man das Chinin mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt; einige Tropfen Alkali zur Auflösung des Salzes gesetzt bewirken schnell die Krystallisation (vgl. die Ausziehung des Chinins). Es setzt sich in Form von Blättchen oder langen dünnen, leicht biegsamen Nadeln von Perlmutterglanz ab. Die Krystalle gehören dem monoklinischen System. (Beobachtete Combination[3]): 0 P. ∞ P ∞. [∞ P ∞]. Neigung der Flächen: 0 P . [∞ P ∞] = 95° 50; ∞ P ∞: [∞ P ∞] = 90°. Die Krystalle zeigen oft Hemitropien. Deutlich spaltbar parallel 0 P und ∞ P.)

Dieses Salz ist so leicht wie Magnesia und besitzt einen bittern Geschmack. Es verwittert rasch an der Luft. Es enthält 14 Atome[4] = 14,45 Proc. Krystallwasser (Regnault), welches es vollständig bei 120° verliert; beim Verwittern verliert es nur 11,75 Proc. oder

---

1) Wetherill, Ann. der Chem. u. Pharm. LXVI. 150.

2) Pelletier u. Caventou a. a. O. — Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. XVII. 316. — Baup, Journ. de Pharm. VII. 402. Ann. de Chim. et de Phys. XXVII. 328.

3) Brooke, Ann. of Philos., de Phillips VI. 375.

4) Nach Van Heijningen enthielt das neutrale Sulphat, welches man aus mit 2 Atomen Wasser krystallisirtem Chinin erhält, gleichfalls nur 2 At. Wasser.

ungefähr 12 Atome (Baup). Es ist weit weniger in Wasser löslich, als das zweifach schwefelsaure Salz; die Auflösung stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmus wieder her. Es verlangt, um sich zu lösen, 740 Th. Wasser bei der Temperatur von 13° und ungefähr 30 Th. siedendes Wasser (265 Th. Wasser bei 15° und 24 Th. siedendes, Bussy und Guibourt), 60 Th. Alkohol von 0,85 spec. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur und weit weniger siedenden Alkohol (Baup); in Aether löst es sich fast nicht.

Die Auflösung des Chinins (in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser) lenkt die Polarisationsebene des Lichtes stark nach links; $[\alpha]_r = -147°,74$ (Bouchardat).

Auf 100° erhitzt, wird das schwefelsaure Chinin leuchtend [1]; Reiben vermehrt diese Phosphorescenz bedeutend und der geriebene Körper zeigt sich mit Glaselektricität beladen, sehr empfindlich gegen das Elektroskop. Es schmilzt leicht und gleicht dann geschmolzenem Wachs; bei höherer Temperatur nimmt es eine schön rothe Farbe an und verkohlt endlich.

Wenn man einer Lösung von schwefelsaurem Chinin concentrirte Schwefelsäure zusetzt, so zeigt die Flüssigkeit einen blauen Reflex, der noch sehr bemerklich ist, wenn man dieselbe mit Wasser verdünnt hat.

Als man ein Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Chinin einige Monate in leicht bedeckten Probirgläsern stehen liess, fand man darin kleine vollkommen regelmässige, farblose Oktaëder, welche Chinin und Eisenoxyd enthielten [2].

Jod bildet mit schwefelsaurem Chinin eine eigenthümliche Verbindung (§ 2189).

Das schwefelsaure Chinin ist ein werthvolles Arzneimittel, namentlich zur Heilung des Fiebers. Der hohe Preis desselben und der grosse Verbrauch haben oft zu Verfälschungen Veranlassung gegeben. Man hat es mit krystallisirtem schwefelsaurem Kalk, mit Borsäure, Mannit, Zucker, Salicin, Stärkmehl, Margarinsäure, mit schwefelsaurem Cinchonin, Cinchonidin, oder Chinidin u. s. w. versetzt. Den Zusatz von Mineralsubstanzen erkennt man leicht an der Asche, welche es beim Verbrennen zurücklässt. In Wasser lösliche, nicht

1) Calloud, Journ. de Pharm. VIII. 168.

2) Will, Ann. der Chem. u. Pharm. XLII. 111.

alkalische Substanzen, wie Mannit, Zucker oder Salicin, lassen sich entdecken, wenn man das Salz mit Barytwasser niederschlägt, den Ueberschuss des Baryts durch einen Strom Kohlensäure wegnimmt, zum Sieden erhitzt, um das Chinin zu fällen, welches sich durch das kohlensaure Gas auflösen konnte, und die filtrirte, von Chinin und Schwefelsäure befreite Flüssigkeit abdampft; diese Flüssigkeit enthält die verdächtigen Substanzen; endlich wird die Gegenwart von Salicin im schwefelsauren Chinin sogleich durch die scharlachrothe Färbung angezeigt, welche es in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure annimmt. Mit angesäuertem Wasser behandelt, löst sich das schwefelsaure Chinin vollständig, während die Säuren und fetten Körper unberührt bleiben. Wenn man es langsam mit Alkohol von 21° (2 Gr. Salz auf 120 Gr. Alkohol) erhitzt, so löst es sich vollständig, was nicht geschieht, wenn es mit Stärkmehl, Magnesia, Mineralsalzen und gewissen andren fremden Substanzen gemengt ist.

Was das schwefelsaure Cinchonin betrifft, so enthält das Chinin des Handels gewöhnlich 2 oder 3 Procente, was von keinem betrügerischen Zusatz, sondern von einer unvollkommnen Reinigung herrührt, wie man sie bei der Fabrikation des Salzes vornimmt; eine grössere Quantität wäre tadelhaft.

Es sind mehrere Methoden zur Entdeckung des schwefelsauren Cinchonins vorgeschlagen worden.

O. Henry[1]) stützt sich auf die Verschiedenheit der Löslichkeit von essigsaurem Chinin und Cinchonin in kaltem Wasser: er nimmt 10 Gr. des verdächtigen schwefelsauren Salzes, setzt 4 Gr. essigsauren Baryt zu und reibt das Gemenge gehörig in einem Mörser mit 60 Gr. reinem Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt sind. Das Gemenge gesteht alsbald zu einer dicken Masse aus schwefelsaurem Baryt und dem grössten Theil des Chinins als essigsaures Salz. Man bringt die Masse sorgfältig mit einem Elfenbeinmesser auf feine Leinwand oder dünnen Flanell und presst sie rasch aus. Die trübe Flüssigkeit, welche man so erhält, wird durch Papier filtrirt, mit einem schwachen Ueberschuss von Schwefelsäure abermals filtrirt und mit feinem doppelten Volum Alkohol von 36°

1) S. über die Verfälschungen und die Prüfung des Chinins: O. Henry, Journ. de Pharm. [3] XIII. 102; XVI. 327. — A. Delondre u. O. Henry, ebenda XXI. 281. — Bussy u. Guibourt, ebenda XXII. 401. — Calvert, ebenda II. 388, 341. — Guibourt, ebenda XXI. 47.

verdünnt. Man setzt hierauf Ammoniak im Ueberschuss zu und lässt einen Moment aufsieden; nach dem Erkalten und durch Ruhe scheidet sich das Cinchonin in glänzenden Nadeln ab, deren Gewicht man bestimmt, indem man sie auf einem tarirten Filter sammelt.

Nach A. Delondre und O. Henry genügte es selbst, um das Cinchonin zu isoliren, wenn man 5 Gr. schwefelsaures Chinin in 120 Gr. Alkohol von 22° kaum angesäuert auflöst, überschüssiges Ammoniak zusetzt und dann einige Secunden lang kocht.

Ein anderes Verfahren, welches allgemeiner benützt wird, wurde von Liebig angegeben. Es beruht auf der Verschiedenheit in der Löslichkeit des Chinins und Cinchonins in Aether. Man bringt ein Gramm schwefelsaures Chinin in eine unten geschlossene Glasröhre, setzt 12 Gramm mit Wasser gewaschnen Aether und dann ein oder zwei Gramm Aetzammoniak zu. Man schüttelt tüchtig um: wenn das Salz kein Cinchonin enthält, bekommt man dadurch zwei getrennte Schichten Flüssigkeit, die eine, wässrige, enthält schwefelsaures Ammoniak, die andere, ätherische, das Chinin; wenn das Salz Cinchonin enthält, so bleibt dieses in Suspension an der Oberfläche der wässrigen Schicht. Alles käufliche schwefelsaure Chinin giebt so eine kleine schillernde Schicht von Cinchonin; wenn sie sehr schwach ist, so kann das Chinin als hinreichend rein betrachtet werden.

Handelt es sich darum, das Verhältniss des Cinchonins zu bestimmen, so muss man durch einen vorläufigen Versuch das Gewicht des im Aether gelösten Chinins ermitteln, dann bei einem zweiten Versuch diesem Lösungsmittel Chloroform substituiren [1]), welches beide Basen auflöst und dann gleichfalls ihr Gewicht bestimmen. Die Differenz zwischen beiden Gewichten ergiebt annähernd das Verhältniss des Cinchonins, denn unter diesen Umständen löst der Aether stets Cinchonin mit dem Chinin.

Das Cinchonidin (Chinidin der Deutschen), obgleich etwas leichter in Aether löslich als das Cinchonin, ist doch weit weniger löslich als das Chinin und lässt sich noch durch obiges Verfahren entdecken, wenn der Aether in nicht zu grosser Menge angewendet wurde.

Was endlich das Chinidin betrifft, so gestattet die grosse Ver-

---

1) Soubeiran, Journ. de Pharm. [3] XXII. 409.

schiedenheit der Löslichkeit zwischen dem oxalsauren Salz dieser Basis und seinem Isomeren, dem oxalsauren Chinin, diese beiden Basen zu unterscheiden. Nach Van Heijningen ist das oxalsaure Chinidin löslich genug in kaltem Wasser, um sich nicht durch doppelte Zersetzung niederzuschlagen, während man beim Mischen eines Ueberschusses von oxalsaurem Ammoniak mit einer Lösung von schwefelsaurem Chinin fast alles Chinin als oxalsaures Salz fällt.

β. Das *zweifach schwefelsaure Chinin*, unrichtig neutrales Salz genannt, $C_{40} H_{24} N_2 O_4, S_2 O_6, 2 HO + 14 Aq$. (Baup). Es unterscheidet sich vom Neutralsalz durch seine grössere Löslichkeit in Wasser. Es ist immer dieses Salz, welches entsteht, wenn die Krystallisation bei einem Ueberschuss von Schwefelsäure eintritt. Es krystallisirt gewöhnlich beim Erkalten in kleinen nadelförmigen Prismen. Um es in etwas grösseren Krystallen zu erhalten, muss man es in einem Trockenraum abdampfen: es scheidet sich dann in rectangulären Prismen ab, die sich mit einer Abstumpfung endigen, oder mit 2, 3 oder 4 Flächen, wovon jede auf den Flächen des Prisma's aufsitzt. Es ist löslich in 11 Th. Wasser von 13° und in 8 Th. von 22°; bei 100° schmilzt es in seinem Krystallwasser. Es ist in schwachem und absolutem Alkohol weit leichter löslich in der Wärme als in der Kälte; die Krystalle, welche sich in letzterem bilden, zerfallen zu Pulver, wenn man sie der Luft aussetzt.

§ 2185. Das *salpetersaure Chinin*, $C_{40} H_{24} N_2 O_4, NO_6 H$. — Wenn man schwefelsaures Chinin mit salpetersaurem Baryt niederschlägt, so erhält man durch freiwilliges Verdunsten farblose, rhombische Krystalle, welche obige Zusammensetzung haben (Strecker).

Wenn man die Auflösung des Chinins in schwacher Salpetersäure abdampft, so entstehen ölartige Tropfen, welche nach dem Erstarren ein wachsähnliches Aussehen haben. Im Wasser gelassen, krystallisirt dieses Product nach einiger Zeit.

Eine alkoholische Auflösung des Chinins giebt mit salpetersaurem Silber einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich in siedendem Wasser auflöst. Wenn man die Auflösung erkalten lässt, gesteht sie zu einer Masse von stärkeähnlichem Aussehen, nach einiger Zeit wandelt sie sich in farblose Krystalle um, welche eine *Verbindung von Chinin und salpetersaurem Silber* sind, $C_{40} H_{24} N_2 O_4, NO_6 Ag$. Diese Verbindung löst sich nur in 300 Th. kaltem Wasser.

Das *phosphorsaure Chinin*[1]), $2\,C_{40}\,H_{24}\,N_2\,O_4,\,PO_8\,H_3 + 4\,Aq$ (?) — Das Chinin löst sich leicht in der Wärme in Phosphorsäure auf und giebt beim Erkalten einen Brei von Nadeln. Eine mehr verdünnte Auflösung setzt das Salz in seidenglänzenden, strahlig gruppirten, sehr dünnen, gegen Lackmuspapier völlig indifferenten Nadeln ab. Die Krystalle verlieren 7,57 bis 7,85 Proc. Wasser durch das Trocknen bei 120°.

Eine andere Darstellung ergab ein Salz von 15,3 Proc. Wasser.

Das *arseniksaure Chinin* gleicht ganz dem vorhergehenden.

Das *kohlensaure Chinin*[2]), $C_{40}\,H_{24}\,N_2\,O_4,\,C_2\,O_4,\,2\,HO + 2\,Aq$. entsteht nicht durch doppelte Zersetzung eines Chininsalzes durch ein kohlensaures Alkali.

Um es zu erhalten, rührt man frisch (aus Sulphat durch Ammoniak) gefälltes Chinin mit vielem Wasser an und leitet einen Strom Kohlensäuregas bis zur vollständigen Auflösung durch. (Die Flüssigkeit, obgleich mit Kohlensäure gesättigt, behält stets eine alkalische Reaction.) Der Luft ausgesetzt, scheidet die Flüssigkeit allmälig durchsichtige Nadeln von kohlensaurem Chinin ab; die Abscheidung dieses Salzes dauert einige Stunden fort, später dagegen erhält man nur freies Chinin.

Die Krystalle des kohlensauren Chinins verwittern schnell an der Luft. Sie sind auflöslich in Alkohol und unlöslich in Aether; sie bläuen geröthetes Lackmuspapier. Bei einer Temperatur von 110° zersetzen sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure und Zurücklassung von freiem Chinin.

Das *ameisensaure Chinin* erhält man leicht in Krystallen, die sehr leicht in Wasser löslich und dem Sulphat ähnlich sind.

---

1) Anderson, Ann. der Chem. u. Pharm. LXVI. 59. — Anderson drückt das getrocknete Phosphat durch die Formel $3\,C_{20}\,H_{12}\,NO_2,\,PO_8\,H_3$ aus, welche ziemlich gut mit den Resultaten seiner Analyse (Kohlenstoff 61,85; Wasserstoff 6,81) übereinstimmt. Da jedoch meiner Ansicht nach das Atom Chinin C_{40} enthält, so wird aus obiger die Formel $3\,C_{40}\,H_{24}\,N_2\,O_4,\,2\,PO_8\,H_3$, welche mir ganz unwahrscheinlich ist und man könnte glauben, Anderson habe die Phosphorsäure nicht direct ermittelt und die wahre Formel des Salzes sei $2\,C_{40}\,H_{24}\,N_2\,O_4,\,PO_8\,H_3$, was der Formel des phosphorsauren Ammoniaks entspricht, welches als Neutralsalz betrachtet wird (nämlich: Kohlenstoff 64,34, Wasserstoff 6,95). Diese Zusammensetzung verdiente durch neue Versuche geprüft zu werden.

2) Langlois, Compt. rend. de l'Acad. XXXVII, 727 u. Ann. de Chim. et de Phys. [3] XLI. 89.

Das *oxalsaure Chinin*. — α. Das *neutrale*, $2 C_{40} H_{24} N_2 O_4$, $C_4 O_6$, 2 HO (bei 125°) entsteht, wenn man eine Auflösung des essigsauren Chinins durch oxalsaures Ammoniak in der Kälte fällt, den Niederschlag durch etwas kaltes Wasser wäscht, hierauf in siedendem Alkohol wieder auflöst, der ihn beim Erkalten in kleinen und äusserst feinen Nadeln abscheidet.

β. Das *saure oxalsaure Chinin* krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das *eisencyansaure Chinin* [1]. — Man kennt zwei: das eine α entspricht dem Ferrocyankalium, das andere β dem rothen Ferridcyankalium.

α. $C_{40} H_{24} N_2 O_4$, 4 Cy H, 2 Cy, Fe + 4 Aq. Eine alkoholische Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure giebt mit einer wässrigen Lösung des Chinins einen pomeranzengelben krystallinischen Niederschlag von obiger Zusammensetzung.

β. $C_{40} H_{24} N_2 O_4$, 3 Cy H, 3 Cy fe + 3 Aq. Concentrirte Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Chinin mit etwas freier Chlorwasserstoffsäure giebt mit concentrirter Lösung von Ferridcyankalium einen goldgelben Niederschlag von krystallinischen Blättchen. Dieser Niederschlag hat nach dem Trocknen grosse Aehnlichkeit mit Musivgold. Er verliert bei 100° nichts von seinem Gewicht, löst sich leicht in Wasser, aber die Auflösung lässt sich ohne Zersetzung nicht abdampfen.

Das *cyanplatinsaure Chinin*. — Nach Wertheim [2] erhält man folgende Salze:

α. . . . $C_{40} H_{24} N_2 O_4$, 2 (Cy H, Pt Cy) + 2 Aq.

β. . . . $C_{40} H_{24} N_2 O_4$, 2 (Cy H, Pt Cy_2),

wenn man schwefelsaures Chinin durch die entsprechenden Kalisalze fällt.

Das *cyanursaure Chinin* ist ein weisses amorphes Salz, löslich in Wasser und Alkohol.

Das *schwefelcyanwasserstoffsaure Chinin* $C_{40} H_{24} N_2 O_4$, 2 Cy HS_2 erhält man durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Chinin durch Schwefelcyankalium. Es bildet schöne Krystalle von hell citrongelber Farbe, die zum monoklinischen System ge-

---

1) Dollfus, Ann. der Chem. u. Pharm. LXV. 224.

2) Th. Wertheim, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIII. 210.

bären (Wertheim). Wenn man das Chinin mit Schwefelcyanwasserstoffsäure behandelt, so erhält man zwei Salze, die zusammen krystallisiren, ein weisses und ein gelbes Salz von harziger Beschaffenheit (Dollfus).

Zwei Doppelsalze, 3 ($C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 Cy HS_2) + 8 Hg Cl und $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 Cy HS_2 + Hg Cy fallen nieder, wenn man schwefelcyanwasserstoffsaures Chinin mit Chlor- und Cyanquecksilber mischt (Wertheim).

Das *harnsaure Chinin* ist ein nicht krystallisirbares Salz, welches man erhält, wie das harnsaure Cinchonin.

Das *essigsaure Chinin* krystallisirt in langen Nadeln, die in der Hitze zum farblosen Glase schmelzen. Es verliert schon im Wasserbad Essigsäure. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem.

Das *milchsaure Chinin* krystallisirt durch freiwillige Verdunstung in platten seidenglänzenden Nadeln, ähnlich dem schwefelsauren Salz, aber leichter löslich als dieses. Es gilt für wirksamer zur Heilung der Wechselfieber als das schwefelsaure (L. L. Bonaparte).

Das *weinsaure Chinin* [1]. — α. das *Neutralsalz*, 2 $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_8H_4O_{12}$ wird als krystallinisches Pulver gefällt, wenn man schwefelsaures Chinin mit neutralem weinsaurem Kali mischt. Es ist wenig löslich in Wasser, indifferent gegen Lackmuspapier und frei von Krystallwasser (Arppe).

Wenn man eine Auflösung von Chinin in zweifach weinsaurem Kali abdampft, so setzt sich ein Gemenge von zweifach weinsaurem Kali und einem krystallinischen Chininsalz, aber man erhält kein Doppelsalz.

β. Das *saure weinsaure Chinin* $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_8H_6O_{12}$ + 2 Aq. Eine neutrale Auflösung des Chinins in Weinsäure liefert beim Abdampfen eine gummiartige Masse; aber wenn man die Säure in Ueberschuss nimmt, erhält man krystallisirbares, sehr leicht lösliches Bitartrat.

Nach Pasteur hat das Bitartrat von der rechtsdrehenden und das von der linksdrehenden Weinsäure eine und dieselbe Zusammensetzung; beide Salze auf 160° erhitzt, verlieren sämmtliches Kry-

1) Pasteur, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXVIII. 477. — Arppe, Journ. für prakt. Chemie LIII. 331.

stallwasser (4,4 Proc.). Aber ihre Krystallformen sind ganz verschieden und das linksdrehende Salz verliert sein Krystallwasser weit leichter als das rechtsdrehende.

Das *citronsaure Chinin* ist ein schwer lösliches Salz und krystallisirt in platten Nadeln.

Das *baldriansaure Chinin*[1]. — Die beste Methode, es darzustellen ist, zu einer alkoholischen Auflösung von Chinin einen schwachen Ueberschuss von Baldriansäure zu setzen, die Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volum Wasser zu verdünnen und bei einer Temperatur von höchstens 50° abzudampfen. Das Salz krystallisirt allmälig bis zum letzten Tropfen in schönen Oktaedern; bisweilen erhält man es auch in Würfeln (?) oder in seidenglänzenden Nadeln. Das Salz hat den Geruch der Baldriansäure; es ist nicht sehr leicht löslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol (es erfordert zu seiner Lösung 110 Th. kaltes und 40 Th. kochendes Wasser); es ist wenig löslich in Aether, worin es beträchtlich anschwillt. Es enthält 3,33 Th. Wasser, welches es bei 90° verliert, indem es zu schmelzen anfängt; die geschmolzene Masse ist farblos und hat nach dem Erkalten ein glasähnliches Aussehen.

Wenn man die wässrige Lösung des Salzes unter Sieden abdampft, so trennt es sich in öligen Tropfen, welche das wasserfreie Salz zu sein scheinen.

Das *pikrinsaure Chinin* wird durch doppelte Zersetzung gefällt als gelbes Pulver, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt bei freiwilligem Verdunsten keine Krystalle. In Wasser gekocht schmilzt es und schwimmt in öligen Tropfen oben auf (L. L. Bonaparte).

Das *chinasaure Chinin*[2]. — Man kann es unmittelbar aus der Chinarinde darstellen. Man erhält es auch durch doppelte Zersetzung von chinasaurem Baryt und schwefelsaurem Chinin. Durch Abdampfen seiner Lösung scheidet es sich gewöhnlich in warzigen Krusten ab, an den Rändern von hornartigem Aussehen; bisweilen erhält man es auch in Nadeln krystallisirt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol. 1 Th. Salz erfordert zu seiner

---

1) L. L. Bonaparte, Journ. de Chim. médic. VIII. 603; IX. 330.

2) Baup, Ann. de Chim. et de Phys. LI. 71.

Auflösung 3,5 Th. Wasser von 110° und 8 Th. Alkohol von 88 Proc. (Baup).

Das *mellithsaure Chinin*[1]) erhält man als weissen, voluminösen Niederschlag, wenn man eine alkoholische Auflösung von Chinin mit Mellithsäure mischt; der Niederschlag wird krystallinisch durch Waschen mit schwachem Alkohol und gestaltet sich dann zu perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln. Es ist schwer auflöslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, welches es beim Erkalten als krystallinisches Pulver absetzt. Es verliert bei 100° kein Wasser, aber bei 130° wird es gelb unter Entwicklung von etwas Wasser und Ammoniak. Es ergab bei der Analyse 37,5 bis 38 Proc. Mellithsäure.

Das *gallusgerbsaure Chinin* ist ein weisslich gelbes, amorphes Pulver, von schwach bitterem Geschmack, etwas löslich in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

Man erhält es durch Fällung von essigsaurem Chinin durch Gallusgerbsäure. Man wendet es bei der Behandlung des Fiebers an; es scheint weniger auf die Verdauungswege und auf das Nervensystem[2]) zu wirken als das schwefelsaure Chinin.

Das *gallussaure Chinin*. — Die Gallussäure und hauptsächlich die gallussauren Alkalien bilden einen Niederschlag in allen löslichen Salzen des Chinins, wenn anders die Auflösungen nicht zu verdünnt sind. Der Niederschlag löst sich in siedendem Wasser; beim Erkalten wird die Flüssigkeit milchig und es entsteht eine stets undurchsichtige Ablagerung. Das gallussaure Chinin ist löslich in Alkohol und im Ueberschusse von Säure. (Pelletier und Caventou. Nach Pfaff und Henry fällen die Gallussäure und gerbstofffreien gallussauren Salze die Chininsalze nicht.)

Das *moringerbsaure Chinin* vgl. § 2073.

§ 2186. Das *Chinidin*[3]), $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 4 Aq$. — Diese Basis[4]), entdeckt von Henry und Delondre, findet sich oft im Chinoidin

1) Karmrodt, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXI. 170.

2) Vgl. Journ. de Pharm. [3] XXI. 206 Bericht über eine Abhandlung von Barreswil über die therapeutischen Eigenschaften des gerbsauren Chinins von Orfila, Bussy und Bouvier.

3) Auch krystallisirtes Chinoidin oder Chinin β genannt.

4) O. Henry und A. Delondre (1833), Journ. de Pharm. XIX. 633. — Winckler, Jahrb. f. prakt. Chem. VI. 65. — Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm.

des Handels. Nach Van Heijningen zieht man es auf folgende Weise aus: Man löst Chinoidin in sehr wenig Aether, filtrirt zur Abscheidung der unlöslichen Theile und, nachdem man den Aether durch Destillation weggenommen hat, löst man den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure auf. Man entfärbt hierauf die Flüssigkeit durch Thierkohle, fällt sie durch Ammoniak und löst den gehörig gewaschenen Niederschlag in Aether. Die ätherische Lösung wird gemengt mit dem zehnten Theil seines Volums Alkohol von 90 Proc. und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es scheiden sich Krystalle von Chinidin ab, welche man reinigt durch Waschen mit Alkohol; die Mutterlauge wird mit Schwefelsäure gesättigt und giebt dann zuerst Krystalle von schwefelsaurem Chinidin und später Krystalle von schwefelsaurem Chinin; die letzte Mutterlauge ist sehr gefärbt.

Das Chinidin setzt sich aus der ätherischen, warm bereiteten Auflösung in dicken, vollkommen durchsichtigen klinorhomboidischen Prismen ab, welche aber an der Luft trüb werden, indem sie verwittern. Es enthält 4 Atome Wasser = 10,8 Proc. Krystallwasser, schmilzt bei 160° und gesteht beim Abkühlen zu einer harzähnlichen Masse. Es erfordert, um sich aufzulösen, 1500 Th. kaltes Wasser, 750 siedendes, 45 Th. kalten absoluten Alkohol, 3,7 Th. warmen gewöhnlichen Alkohol und 90 Th. kalten Aether (Van Heijningen). Seine Auflösung (in absolutem Alkohol) lenkt bei 13° die Polarisationsebene des Lichtes stark nach rechts; $[\alpha] j = + 250° 75$ (Pasteur).

Das Chinidin enthält:

	Liebig [1]).			Berechnet.
Kohlenstoff	73,49	73,14	74,33	74,07
Wasserstoff	7,69	7,64	7,57	7,41
Stickstoff	8,79	”	”	8,64
Sauerstoff	”	”	”	9,88
				100,00.

LVIII. 348. — Van Heijningen, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXII. 301. — Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. XXXVI. 26; XXXVII. 110.

1) Ich kenne nichts Näheres über die Analysen des krystallisirten Chinidins von Heijningen.

Die Analysen von Liebig sind älter und sind mit drei verschiedenen Proben von Chinoidin angestellt, welche vollkommen löslich in Aether waren; aber da die untersuchte Masse amorph war, so war dieselbe wahrscheinlich ein Gemenge von Chinidin, Chinicin und wahrscheinlich auch Chinin. Liebig's Analysen beweisen ebenfalls die Isomerie dieser drei Basen.

Die Auflösung des Chinidins in einer Säure zeigt durch die Einwirkung von Chlorwasser und Ammoniak dieselbe grüne Färbung wie das Chinin.

§ 2187. Die *Salze des Chinidins* sind wie jene des Chinins entweder neutral oder sauer. Das oxal-, essig- und weinsaure sind leichter, das chlorwasserstoff- und salpetersaure sind schwerer löslich als die entsprechenden Chininsalze. Folgende sind die Salze des Chinidins, die durch Van Heijningen untersucht worden sind.

Das *neutrale chlorwasserstoffsaure Chinidin*, $C_{40} H_{24} N_2 O_4$, HCl + 2 Aq. erhält man in durchsichtigen Krystallen, welche 1 Atom Wasser weniger enthalten als das chlorwasserstoffsaure Chinin; bei 120° wird es wasserfrei.

Das *saure* oder *zweifach chlorwasserstoffsaure Chinidin* entsteht, wenn man getrocknetes Chinin mit Chlorwasserstoffgas behandelt; es unterscheidet sich vom entsprechenden Chininsalz dadurch, dass es aus Wasser umkrystallisirt werden kann.

Das *chlorplatinsaure Chinidin*, getrocknet an der Luft, enthält 4,8 Proc. Wasser, welches bei 100° entweicht.

Das *neutrale schwefelsaure Chinidin*, $2 C_{40} H_{24} N_2 O_4$, $S_2 O_6$, 2HO + 12Aq., hat viel Aehnlichkeit mit dem schwefelsauren Chinin, aber es ist mehr wollig. Es erfordert bei 10° 350 Th. Wasser und 32 Th. absoluten Alkohol zur Auflösung. Es verliert bei 130° 12 Atome = 12,6 Proc. Wasser (beobachtet 12,84 Proc.).

Das *saure schwefelsaure Chinidin* ist krystallisirbar und sehr leicht löslich in Wasser.

Das *salpetersaure Chinidin* bildet grosse Krystalle von Glasglanz.

Das *oxalsaure Chinidin* wird nicht, wie das entsprechende Chininsalz, durch Fällung erhalten. Mit warm gesättigten Auflösungen erhält man beim Erkalten perlmutterglänzende Krystalle, welche bei 120° 4,32 Proc. Wasser verlieren und wahrscheinlich bestehen aus $C_{40} H_{24} N_2 O_4$, $C_4 O_6$, 2 HO + 2 Aq.

Das *essigsaure Chinidin* ist sehr leicht löslich und nur schwer im krystallisirten Zustand zu erhalten; es scheidet sich nach längerer Zeit aus einer syrupdicken Auflösung in schönen, durchsichtigen Krystallen ab.

Das *weinsaure Chinidin* bildet perlmutterglänzende Krystalle.

§ 2188. Das *Chinicin*, $C_{40} H_{24} N_2 O_4$ [1]) entsteht durch Umsetzung des Chinin und Chinidin.

Man stellt es dar, indem man das schwefelsaure Chinin mit etwas Wasser und Schwefelsäure versetzt und erhitzt. Selbst nach Austreibung des sämmtlichen Wassers bleibt das Salz geschmolzen und nach drei- bis vierstündigem Erwärmen im Oelbad auf 120 bis 130° ist die ganze Masse in schwefelsaures Chinicin umgewandelt nebst Bildung einer äusserst kleinen Menge Farbstoff.

Das Chinicin ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich dagegen in gewöhnlichem und absolutem Alkohol. Es ist sehr bitter und fällt aus seinen Auflösungen als flüssiges Harz nieder. Es lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, verbindet sich leicht mit Kohlensäure, treibt das Ammoniak in der Kälte aus seinen Verbindungen aus und besitzt fiebervertreibende Eigenschaften.

Gejodete Derivate des Chinins.

§ 2189. Das *Jodchinin* [2]), $2\ C_{40} H_{24} N_2 O_4, I_2$ (?) entsteht, wenn man Chinin mit Jod zusammenreibt. Es ist eine braune, amorphe Masse, die ganz dem Jodchinin gleicht. Es enthält:

	Pelletier.	Berechnet.
Jod	30,31	28,0.

§ 2190. Das *zweifach schwefelsaure Jodchinin* [3]), $C_{40} H_{24} N_2 O_4, I_2, S_2 O_6, 2\ HO + 10\ Aq.$ wird erhalten, wenn man das zweifach schwefelsaure Chinin in concentrirter Essigsäure auflöst, die Flüssigkeit erhitzt und tropfenweise alkoholische Jodlösung zusetzt. Ueberlässt man das Gemenge sich selbst an einem ruhigen Ort, so bilden sich nach einigen Stunden breite, gewöhnlich rectanguläre, bisweilen rhombische, oktogonale oder hexagonale Blätter.

In reflectirtem Lichte zeigen diese Krystalle eine smaragdgrüne Farbe mit fast metallischem Glanz, der an die Flügeldecken der Canthariden oder an die Krystalle des Murexids erinnert. Bei durchfallendem Lichte erscheinen sie fast farblos mit einer schwachen olivengrünen Färbung; wenn man aber zwei solcher Blätter in der

---

1) Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. XXXVII. 110.

2) Pelletier (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. 184.

3) Herapath, Philos. Magazine [4] III. 161; VI. 346. Im Auszug: Ann. de Chim. et de Phys. [3] XL. 247; und Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIV. 149.

Weise auf einander legt, dass ihre Längendimensionen sich im rechten Winkel schneiden, so lassen sie kein Licht durchgehen, ganz wie zwei mit gekreuzten Axen auf einander gelegte Turmalinblätter: die Erscheinung lässt sich selbst noch an Krystallen von weniger als $^1/_{20}$ Millimeter Dicke beobachten. Wenn das durchgehende Licht polarisirt wird, so färben sich die zwei gekreuzten Platten mit den complementären Farben: die eine wird grün, die andere rosa und die Gegend, wo sie sich decken, erscheint von sehr dunklem Chocoladebraun.

Die Krystalle des zweifach schwefelsauren Jodchinin [1]) besitzen die Eigenschaften, welche den Turmalin so werthvoll für die Construction optischer Apparate machen; sie haben selbst den Vorzug, eine weit grössere Menge Licht durchgehen zu lassen.

Sie ergaben bei der Analyse:

	Herapath.	Berechnet.
Jod	32,6	32,63
Wasserfreie Schwefelsäure	10,6	10,53
Chinin	42,7	42,63
Wasser	14,1	14,22
		100,00.

Methyl- und Aethylderivate des Chinins.

§ 2191. Nach den Versuchen von Strecker [2]) vereinigen sich Jodmethyl und -Aethyl unmittelbar mit dem Chinin zu Jodverbindungen, welche Basen entsprechen, die in freiem Zustand vom Typus Ammoniumhydrat abstammen.

Die *Verbindungen des Methylchinins* erhält man durch dieselben Processe wie ihre Aethylhomologen und sie besitzen auch ähnliche Eigenschaften.

Das *Jodmethylchinin* enthält $C_{40} H_{24} N_2 O_4, C_2 H_3 I$, wie die folgende Analyse zeigt:

	Strecker.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,2	54,1
Wasserstoff	5,9	5,8
Jod . .	26,9	27,2.

---

1) Haidinger schlägt vor, diesem Salz den Namen Herapathit zu geben.

2) Strecker (1854), Compt. rend. de l'Acad. XXXIX. 59.

Verbindungen des Aethylchinins. — Ein Gemenge von Jodäthyl und Chinin, in Aether gelöst, liefert nach einigen Stunden Krystalle von Jodäthylchinin, deren Menge mit der Zeit zunimmt. Behandelt man die Auflösung dieser Krystalle mit Silberoxyd, so bleibt das Aethylchinin in Auflösung.

Das *Aethylchinin* ist eine sehr starke Basis; man erhält sie beim Abdampfen im Vacuum als eine amorphe Masse. Es löst sich in Alkohol und wird daraus durch Aether in farblosen Krystallen gefällt. Es zersetzt sich schon bei einer Temperatur von 120°.

Es absorbirt begierig Kohlensäure aus der Luft und bildet damit Krystalle von alkalischer Reaction.

Das *Chloräthylchinin* enthält $C_{40} H_{24} N_2 O_4, C_4 H_5 Cl$.

Das *chlorplatinsaure Aethylchinin* enthält $C_{40} H_{24} N_2 O_4, C_4 H_5 Cl, Pt Cl_2$.

Das *Jodäthylchinin*, $C_{40} H_{24} N_2 O_4, C_4 H_5 I$ löst sich leicht in kochendem Wasser und scheidet sich daraus in langen, strahlig gruppirten Nadeln; diese Krystalle sind farblos, seidenglänzend, von bitterem Geschmack; sie verlieren bei 100° kein Wasser und schmelzen bei höherer Temperatur ohne Zersetzung.

Sie enthalten:

	Strecker.		Berechnet.
Kohlenstoff	55,0	54,8	55,0
Wasserstoff	6,2	6,2	6,0
Jod . .	26,4	„	26,5

Die wässrige Lösung von Jodäthylchinin wird durch Ammoniak nicht gefällt; es wird nur durch einen grossen Ueberschuss von Kali getrübt, welches daraus, ohne Zersetzung, in Kalilauge unlösliche Krystalle von Jodäthylchinin niederschlägt.

Das *neutrale Sulphat* enthält $2 [C_{40} H_{24} N_2 O_4, C_4 O_5 O] S_2 O_6$.

Das *saure Sulphat* enthält $C_{40} H_{24} N_2 O_4, C_4 O_5 O, HO, S_2 O_6$.

Cinchonin, seine Isomeren und Verbindungen.

§ 2192. Das *Cinchonin* [1], $C_{40} H_{24} N_2 O_2$ wird mit dem Chinin zugleich aus den Chinarinden gewonnen (vgl. § 2181). Aus einer alkoholischen Lösung von freiem Chinin und Cinchonin krystallisirt

1) S. die angeführten Quellen S. 113.

das Cinchonin als das minder lösliche zuerst. Dagegen setzt ein wässriges Gemenge von schwefelsaurem Chinin und Cinchonin zuerst das Chininsalz ab. Man hat daher das Cinchonin vorzugsweise in der Mutterlauge von der Bereitung des schwefelsauren Chinins zu suchen. Mittelst Aether, der das Chinin ziemlich leicht auflöst, gelingt es, beide Basen von einander zu scheiden.

Durch langsame Verdunstung seiner alkoholischen Lösung bildet das Cinchonin vierseitige Prismen oder platte, farblose, glänzende Nadeln ohne Krystallwasser. Es hat einen eigenthümlich bitteren Geschmack; allein derselbe entwickelt sich langsam wegen der geringen Löslichkeit der Basis. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und äusserst wenig löslich in siedendem, wovon es ungefähr 2500 Theile erfordert. Seine Löslichkeit in Alkohol ist gleichfalls weit geringer als die des Chinins. Es löst sich darin um so leichter, je weniger derselbe Wasser enthält und je höher die Temperatur ist; nach Duflos löst starker Alkohol $^3/_{100}$ seines Gewichtes Cinchonin. Es ist fast unauflöslich in Aether; Chloroform, ätherische und fette Oele lösen es in kleiner Menge.

Die Auflösungen des Cinchonins besitzen eine alkalische Reaction. Es lenkt die Polarisationsebene des Lichtes stark rechts. Eine Auflösung dieser Basis in Alkohol, der mit etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, ergab $[\alpha] = + 190^\circ, 40$; die Säuren schwächen das Drehungsvermögen vorübergehend [1]).

Das Cinchonin enthält:

	Liebig.		*Regnault.*			*Gerhardt.*	*Laurent* [2]).	
Kohlenstoff	75,97	76,74	76,88	77,15	76,69	77,63	77,22	77,36
Wasserstoff	7,51	7,24	7,75	7,71	7,62	7,98	7,77	7,51
Stickstoff	9,14	8,61	9,28	9,68	"	"	"	"
Sauerstoff	"	"	"	"	"	"	"	"

	Hlasiwetz [3]).				Berechnet.
Kohlenstoff	77,78	77,75	78,24	78,15	77,92
Wasserstoff	7,72	7,80	7,7C	7,75	7,79
Stickstoff	"	"	"	"	9,09
Sauerstoff	"	"	"	"	5,13
					100,00.

1) Bouchardat, Ann. de Chim. et de Phys. [3] IX. 233.

2) Laurent drückt das Cinchonin durch die Formel $C_{38} H_{22} N_2 O_2$ aus.

3) Hlasiwetz, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVII. 50. — Derselbe

Es schmilzt bei 165° zur farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch wird. Ein Theil der Basis sublimirt sich bei höherer Temperatur unter Verbreitung eines aromatischen Geruches. Man kann das Cinchonin in Wasserstoff- oder Ammoniakgas sublimiren und erhält es dann in glänzenden Prismen von über einem Zoll Länge. (Hlasiwetz.)

Die Säuren lösen das Cinchonin leicht auf.

In Schwefelsäure gelöst und mit braunem Bleihyperoxyd erhitzt bildet es eine rothe Substanz[1]) (*Cinchonetin*), deren Natur nicht näher bekannt ist.

Es widersteht übrigens ziemlich gut den Oxydationsmitteln, denn es wird nicht merklich zersetzt durch Manganhyperoxyd mit Schwefelsäure, durch Salpetersäure, übermangansaures Kali, Emulsin u. s. w. (Hlasiwetz.)

Mit Chlor und Brom liefert es gechlorte und gebromte Basen (§ 2197), so wie eine harzige Substanz. Es zeigt mit Chlor und Ammoniak nicht jene grüne Färbung, welche für das Chinin charakteristisch ist.

Es verhält sich zu Jod und jodirtem Jodkalium wie Chinin.

Es scheint als Fiebermittel weniger wirksam zu sein als letzteres.

§ 2193. Die *Salze des Cinchonins.* — Sie haben einen bitteren Geschmack und haben viel Aehnlichkeit mit den Salzen des Chinins, sind aber im Allgemeinen leichter löslich in Wasser und Alkohol.

Das *fluorwasserstoffsaure Cinchonin*[2]), $C_{40} H_{24} N_2 O_2$, $2 HF$. Frischgefälltes Cinchonin löst sich leicht in verdünnter Fluorwasserstoffsäure; die Auflösung scheidet bei der Concentration farblose Prismen ab. Dieses Salz krystallisirt sehr leicht in verdünntem Alkohol in rhomboidalen Prismen mit oktaedrischen Endflächen. An der Luft getrocknet verliert es bei 160° 2,8 Proc. Wasser, bei höherer Temperatur wird es schön purpurroth und liefert ein rothes

---

nimmt an, dass es mehrere Cinchonin gebe, wovon das eine die von Laurent angenommene Formel habe. Doch scheint mir die Ansicht bei weitem nicht bestätigt.

1) E. Marchand, Journ. de Chim. méd. X. 362.

2) Elderhorst, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV. 80.

Sublimat unter Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure und Verkohlung.

Das *chlorwasserstoffsaure Cinchonin.* — *α.* Das *Neutralsalz*, $C_{40} H_{24} N_2 O_2$, HCl erhält man, wenn man das Cinchonin mit schwacher Chlorwasserstoffsäure sättigt. Es krystallisirt leicht in verzweigten Nadeln, oder in rhomboidischen, durchsichtigen, glänzenden Prismen. Es schmilzt schon unter 100° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol; aber es ist fast unlöslich in Aether.

Die wässrige Auflösung des chlorwasserstoffsauren Cinchonins lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts; $[\alpha] = + 139^0,50$. (Bouchardat.)

β. Das *saure chlorwasserstoffsaure Cinchonin* [1]), $C_{40} H_{24} N_2 O_2$, 2 HCl entsteht, wenn man das Cinchonin der Wirkung des chlorwasserstoffsauren Gases aussetzt. Man erhält es in krystallisirtem Zustand, wenn man einen schwachen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure auf Cinchonin giesst, und das Salz in einem Gemenge von Wasser und Alkohol auflöst. Diese Lösung, in einer offenen Flasche einer sehr langsamen Verdunstung überlassen, setzt sehr schöne und deutliche Krystalle in der Form von geraden rhombischen Tafeln mit abgestumpften spitzen Winkeln ($\infty P : \infty P = 101^0$; $\breve{P} \infty : 0 P = 137^0$ zu 138^0) ab. Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol; es röthet Lackmustinctur. Seine Auflösung kehrt die Strahlen des polarisirten Lichtes nach rechts.

Wenn man einen Strom Chlor in eine Auflösung des zweifach chlorwasserstoffsauren Chinins leitet, so setzt sich zweifachchlorwasserstoffsaures Bichlorcinchonin ab.

Das *chloroplatinsaure Cinchonin*, $C_{40} H_{24} N_2 O_2$, 2 (H Cl, Pt Cl_2) ist ein hellgelber Niederschlag, den man aus zweifach chlorwasserstoffsaurem Cinchonin mit Platinchlorid erhält.

Wenn man eine Auflösung von Cinchonin in Alkohol mit Chlorwasserstoffsäure anwendet, so ist der Niederschlag krystallinisch und anfangs ganz weiss. Wenn man ihn in kochendem Wasser auflöst, so erfolgt die Auflösung nur bei fortgesetztem Kochen; die Flüssigkeit setzt anfangs beim Erkalten einen weisslichen pulverförmigen Niederschlag ab, später mit der Zeit schöne Krystalle von tief orangegelber Farbe. (Hlasiwetz.)

---

1) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXIV. 303.

Das chlorplatinsaure Cinchonin enthält:

	Duflos [1].	*Laurent* [2].		*Hlasiwetz* [3].		Berechnet.
Kohlenstoff	„	„	„	33,1	„	33,30
Wasserstoff	„	„	„	3,6	„	3,30
Platin	26,80	27,2	27,3	27,38	27,34	27,36

Nach Laurent [4]) entwickelt das Salz bei 200° 2,8 Proc. schwach saures Wasser.

Das *chlorquecksilbersaure Cinchonin* [5]), $C_{40} H_{24} N_2 O_2$, 2(H Cl, Hg Cl) erhält man, wenn man eine Auflösung von Cinchonin mit der von Quecksilberchlorid in starkem Alkohol mischt, nachdem man zur Cinchoninlösung Salzsäure gesetzt hat. Das Gemenge gesteht nach einiger Zeit zu einem Magma von kleinen Nadeln. Diese Krystalle sind beinahe unlöslich in kaltem Wasser, gewöhnlichem Alkohol und Aether, ziemlich auflöslich in kochendem Wasser und schwachem, etwas erwärmtem Alkohol; sie lösen sich leicht in concentrirter Salzsäure. Man kann sie im Wasserbad ohne Zersetzung trocknen.

Das *Chlorcinchonin*, $C_{40} H_{24} N_2 O_2$, $Cl O_6 H$ (?) wird erhalten, wenn man Cinchonin in Chlorsäure auflöst. Es krystallisirt in schönen, vollkommen weissen Warzen. Es schmilzt anfangs beim Erhitzen, aber bei höherer Temperatur zersetzt es sich mit Explosion. Es ist weniger schmelzbar und zersetzt sich früher als das chlorsaure Chinin. (Serullas.)

Das *überchlorsaure Cinchonin* [6]), $C_{40} H_{24} N_2 O_2$, $2 Cl O_8 H$ + 2 Aq. erhält man durch doppelte Zersetzung aus schwefelsaurem Cinchonin und überchlorsaurem Baryt. Es bildet grosse rhomboidische Prismen von starkem Glanz, ausgezeichnet durch einen schönen Dichroismus von Blau und Gelb, selbst in sehr verdünnter Auflösung. Es ist sehr auflöslich in Wasser und Alkohol. Es schmilzt bei 160° unter Verlust seines Krystallwassers, stärker erhitzt bewirkt es Explosion. Das bei 30° getrocknete Salz verliert 3,57 Proc. Wasser bei 160°.

---

1) Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. XXVI. 50.

2) Bei 100° getrockneter Niederschlag.

3) Sehr gut krystallisirtes Salz.

4) Laurent nimmt in dem Salze 2 Atome Krystallwasser an und giebt ihm die Formel $C_{38} H_{22} N_2 O_2$, 2 (H Cl Pt Cl_2) + 2 Aq.

5) Hinterberger, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVII. 201.

6) Bödecker d. j., Ann. der Chem. u. Pharm. LXXI. 59.

Die Krystalle gehören zum diklinischen System von Naumann[1]). Sie bilden rhomboidische Prismen von 125° 47′ und 54° 13′ mit einer geraden Abstumpfung auf den scharfen Kanten.

Das *jodwasserstoffsaure Cinchonin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, HI + 2 Aq. (Regnault) ist weit schwerer löslich als das chlorwasserstoffsaure Cinchonin und krystallisirt sehr leicht in perlmutterglänzenden Nadeln. Die Auflösung wird durch Quecksilberchlorid und -Cyanid gefällt.

Das *Jodcinchonin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, JO_6H (bei 105°) krystallisirt in langen seidenglänzenden Fasern, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; es explodirt heftig bei 120°.

Das *überjodsaure Cinchonin* bildet sehr veränderliche Prismen, die man auf dieselbe Weise wie das überjodsaure Chinin erhält (Langlois).

Das *unterschwefligsaure Cinchonin* schlägt sich nieder in kleinen, sehr schwer in kaltem Wasser löslichen Nadeln durch Mengen des chlorwasserstoffsauren Cinchonins mit unterschwefligsaurem Natron (Winkler).

Das *unterschwefelsaure Cinchonin* ist ein krystallisirbares Salz von grosser Aehnlichkeit mit dem unterschwefelsauren Chinin.

Das *schwefelsaure Cinchonin*[2]). — α. Das *Neutralsalz*, 2 $C_{40}H_{24}N_2O_2$, S_2O_6, 2 HO + 4 Aq. erhält man durch genaue Sättigung des Cinchonins mit verdünnter Schwefelsäure. Es bildet rhomboidale Prismen von 83° und 97°; diese Krystalle, gewöhnlich sehr kurz, endigen mit einer Abstumpfung oder einer schiefen Endfläche; bisweilen bemerkt man am Scheitel noch eine dritte dreiseitige Fläche an der Stelle einer der stumpfen Ecken des Prisma; die Spaltbarkeit ist parallel den Flächen der Prismen; bisweilen zeigen die Krystalle Hemitropieen. Sie sind hart, durchsichtig, von Glasglanz, unveränderlich an der Luft, schmelzen etwas über 100° und verlieren bei 200° 4 Atome Krystallwasser.

Sie lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 54 Th. Wasser, in 6½ Th. Alkohol von 0,85 sp. Gew. und in 11½ Th. absolutem Alkohol und sind unlöslich in Aether (Baup).

---

1) Dauber, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXI. 66.

2) Baup, Ann. de Chim. et de Phys. XXVII. 323. — Regnault a. a. O.

Bei 100° wird das schwefelsaure Cinchonin phosphorescirend wie das schwefelsaure Chinin. Wenn man es stärker erhitzt, so kommt es zum Schmelzen, alsdann wird es zerstört und bildet dabei eine schöne rothe Harzmasse. Wenn man aber etwas Wasser und Schwefelsäure zusetzt, bevor man es der Einwirkung der Hitze unterwirft, so bleibt es selbst nach Austreibung alles Wassers, auch bei niedriger Temperatur flüssig; und es ist hinreichend, es drei oder vier Stunden in diesem Zustande zu erhalten bei der Temperatur von 120 bis 130°, um es völlig in schwefelsaures Cinchonicin umzuwandeln; die Bildung von Farbstoff ist alsdann äusserst gering (Pasteur).

β. Das *saure schwefelsaure Cinchonin*, $C_{40} H_{24} N_2 O_2 , S_2 O_6 , 2 HO + 6 Aq$. Wenn man Schwefelsäure zum neutralen Sulphat setzt und die Flüssigkeit bis zur Bildung einer schwachen Haut abdämpft, so erhält man nach Verlauf von einiger Zeit das doppelschwefelsaure Chinin in krystallisirtem Zustand. Es krystallisirt in rhomboidischen Oktaedern, öfters einige Kanten oder Ecken durch Flächen abgestumpft; die Krystalle lassen sich sehr leicht senkrecht auf die Hauptaxe in vollkommen glänzende Blätter spalten.

Es ist unveränderlich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur; aber es verwittert, wenn die Temperatur nur wenig erhöht oder die Luft sehr trocken ist. Es verliert in der Wärme 11,73 Proc. Wasser = 6 Atome. Bei der Temperatur von 14° erfordern 100 Th. Salz 46 Th. Wasser, 90 Th. Alkohol von 0,85 sp. Gew. und 100 Th. absoluten Alkohol zur Auflösung; in Aether ist es unlöslich (Baup).

Das *chromsaure Cinchonin* erhält man in Form eines gelben amorphen Niederschlages, der an das Gefäss anhängt, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin kalt mit einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali mischt; der Niederschlag wird nach einiger Zeit krystallinisch. Wenn man in der Wärme arbeitet, ist der Niederschlag braun und klebrig; Wasser und Alkohol zersetzen es beim Kochen (Elderhorst).

Das *salpetersaure Cinchonin*, $C_{40} H_{24} N_2 O_2 , NO_6 H + 2 Aq$. (Regnault) wird erhalten, wenn man Cinchonin in verdünnter Salpetersäure auflöst; wenn die Lösung hinlänglich concentrirt ist, sei es in der Wärme, oder Kälte, scheidet sich ein Theil des Salzes in Kugeln von ölartigem Aussehen ab. Wenn man dieselben mit Wasser

übergiesst, so verwandeln sie sich nach Verlauf von einigen Tagen in eine Gruppe von schiefen rectangulären, in Wasser leicht löslichen Prismen.

Die Auflösung des salpetersauren Cinchonins lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab; [α] = + 172°,48 (Bouchardat).

Das *phosphorsaure Cinchonin.* — Wenn man die Auflösung des Cinchonins in Phosphorsäure durch Abdampfen concentrirt, so entstehen zuweilen Rudimente von Krystallen; am gewöhnlichsten jedoch erhält man das phosphorsaure Cinchonin in amorphen durchsichtigen Platten, die in Berührung mit Wasser allmälig krystallinisch werden. Es ist sehr leicht löslich.

Das *arseniksaure Cinchonin* ist ein sehr leicht lösliches Salz, welches man nur schwierig in krystallisirtem Zustand erhält.

Das *kohlensaure Cinchonin.* — Die Auflöslichkeit des Cinchonin in Wasser nimmt bedeutend zu, wenn man Kohlensäure einleitet, die Flüssigkeit liefert jedoch kein krystallisirtes Salz wie das Chinin (Langlois).

Das *ameisensaure Cinchonin* ist ein sehr leicht lösliches Salz, welches aus einer syrupdicken Lösung in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Das *oxalsaure Cinchonin.* — *α.* Das *Neutralsalz* erhält man leicht, wenn man oxalsaures Ammoniak zu einem löslichen Neutralsalz des Cinchonins setzt. Es entsteht dabei ein weisser Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser, in kleiner Menge löslich in kochendem, leicht löslich in Alkohol, namentlich beim Kochen, und leicht löslich in Oxalsäure.

β. Das *saure oxalsaure Cinchonin* ist weit leichter löslich als das Neutralsalz.

Cyaneisensaures Cinchonin [1]). — Man kennt deren zwei: das eine *α* entspricht dem gelben Ferrocyankalium, das andere *β* dem rothen Ferridcyankalium.

α. $C_{40} H_{24} N_2 O_2$, 4 Cy H, 2 Cy Fe + 4 Aq. Eine alkoholische Auflösung der Ferrocyanwasserstoffsäure giebt mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung des Cinchonin einen citronengelben Niederschlag, sehr wenig löslich in Alkohol. Trocken oder in wässriger

---

1) Dollfus, Ann. der Chem. u. Pharm. LXV. 224.

Lösung erhitzt, giebt dieser Niederschlag Cyanwasserstoffsäure und einen blauen Rückstand.

β. $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 3 Cy fe + 4 Aq. Eine wässrige Auflösung des Ferridcyankalium giebt mit einer wässrigen Lösung des Cinchonin einen schön citrongelben Niederschlag. Diese Verbindung an der Luft getrocknet verändert sich bei 100° nicht.

Das *cyanursaure Cinchonin*. — Wenn man frisch gefälltes Cinchonin in einer gesättigten kochenden Lösung von Cyanursäure auflöst, so setzt die Flüssigkeit rhomboidale Prismen, wenig in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich ab. Dieses Salz verliert bei 100° 17,79 Procente Wasser. Es zersetzt sich bei 200° unter Entwicklung eines Dampfes von Bittermandelgeruch. (Elderhorst).

Das *schwefelcyanwasserstoffsaure Cinchonin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $CyHS_2$ krystallisirt in glänzenden wasserfreien Nadeln (Dollfus).

Das *harnsaure Cinchonin*[1], $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $C_{10}H_4O_6$ + 8 Aq. erhält man, wenn man frisch gefälltes, in Wasser zertheiltes Cinchonin mit Harnsäure kocht. Die Flüssigkeit, kochend filtrirt, scheidet lange Prismen ab, wenig löslich in Wasser, kochendem Alkohol und Aether. Wenn man dieses Salz auf 100° erhitzt, oder man lässt es bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure stehen, so wird es trüb und endlich schwefelgelb unter Verlust von 12,49 Procent (gefunden 13,73 Proc.) = 8 Atome Wasser; während dieses Austrocknens bewegt sich das Salz beständig und verwandelt sich in ein krystallinisches Pulver, dessen Form wahrscheinlich verschieden ist von der der wasserhaltigen Krystalle.

Das *oxalursaure Cinchonin* erhält man, wenn man eine Auflösung von Parabansäure durch einen Ueberschuss von Cinchonin im Kochen sättigt. Die Flüssigkeit trocknet zur gelblichen, durchsichtigen Masse ein, die allmälig verblasst, indem sie krystallinisch wird. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure löst sich das Salz auf unter Bildung von Oxalsäure (Elderhorst).

Das *essigsaure Cinchonin*. — Die Essigsäure löst Cinchonin auf; die Flüssigkeit ist stets sauer, wie stark man auch den Ueberschuss an Cinchonin nehmen mag. Es setzt beim Abdampfen in der Wärme kleine Körner oder durchsichtige Blättchen ab; diese Krystalle sind wenig löslich und nach dem Abwaschen nicht mehr

---

1) Elderhorst, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV. 81.

sauer. Wenn man das Salz langsam zur Trockne verdunstet, giebt es eine gummiartige Masse, welche kaltes Wasser zersetzt in ein saures auflösliches Salz und in ein Neutralsalz, welches am Boden der Flüssigkeit bleibt. Ein Ueberschuss von Säure bewirkt die vollkommene Auflösung des Salzes (Pelletier und Caventou).

Das *weinsaure Cinchonin* [1]). — Die Cinchoninsalze mit der rechts und links drehenden Weinsäure, die neutralen und sauren sind leicht darzustellen, indem man Cinchonin und Weinsäure in dem erforderlichen Verhältnisse warm auflöst.

α. Das *neutrale weinsaure Cinchonin*, $2 C_{40} H_{24} N_2 O_2, C_8 H_6 O_{12} + 4$ Aq. bildet dicke in Bündel gruppirte Nadeln, ist wenig löslich in Wasser und enthält 4 Atome = 4,6 Proc. Krystallwasser, die es zwischen 100 und 120° verliert (Arppe).

β. Das *saure weinsaure Cinchonin.* Das rechts und links drehende Salz enthalten nicht dasselbe Krystallwasser (Pasteur).

1. Das *rechts drehende saure weinsaure Cinchonin*, $C_{40} H_{24} N_2 O_2, C_8 H_6 O_{12} + 8$ Aq. Wenn man ein Atom Cinchonin und ein Atom Weinsäure warm auflöst, so erhält man beim Erkalten eine schöne Krystallisation von starkem perlmutterartigem Glanz, welche aus ziemlich deutlichen Krystallen besteht, gruppirt in strahlige Sterne. (Diese Krystalle gehören dem rhombischen System an und sind Hemiëder. Beobachtete Combination, $\infty P . \breve{P} \infty . p$. Neigung der Flächen, $\infty P : \infty P$ = ungefähr 133° 20′; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ = 127° 40′; $\frac{P}{2} : \breve{P} \infty$ = 151° 13′. Die Flächen ∞P sind der Länge nach gestreift). Bei 100° verliert das Salz leicht seine 8 Atome Krystallwasser (nach der Rechnung 13,58 Proc.; gefunden 14,0 — 13,75 Proc.); bei 120° färbt es sich roth und fängt an zu schmelzen. Es ist äusserst wenig löslich in kaltem Wasser, weit leichter in heissem; es ist besonders in Alkohol sehr leicht löslich; die Auflösung ist indifferent gegen Lackmuspapier und lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts.

Man erhält dasselbe Bitartrat, wenn man das Verhältniss der Säure im vorigen Salz verdoppelt. Vervierfacht man es, so erhält man beim Erkalten eine erste Krystallisation eines andern sauren

---

1) Pasteur, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXVIII. 456, 469. — Arppe, Journ. f. prakt. Chem. LIII. 331.

Salzes, welches sich in durchsichtigen und sehr deutlichen Krystallen absetzt.

2. Das *links drehende saure weinsaure Cinchonin*, $C_{40} H_{24} N_2 O_2$, $C_8 H_4 O_{12}$ + 2 Aq. Man erhält es eben so leicht wie das eben beschriebene rechts drehende Salz. Es verliert bei 100° 2 Atome Wasser (nach der Rechnung 3,78 Proc.; gefunden 4,5 Proc.). Es ist äusserst schwer löslich in Alkohol und Wasser; seine alkoholische Auflösung ist neutral und lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts; seine wässrige Auflösung reagirt sauer auf Reagenzpapier.

Wenn man einen grossen Ueberschuss von Säure bei der Darstellung des eben genannten Salzes anwendet, so setzt sich ein andres saures Salz ab, welches in perlmutterglänzenden Warzen krystallisirt, welche aus sehr dünnen Nadeln bestehen, sehr verschieden im Aussehen von dem oben erwähnten entsprechenden Salze der rechts wendenden Säure.

Das *pikrinsaure Cinchonin* gleicht dem pikrinsauren Chinin.

Das *chinasaure Cinchonin*[1]). Eine wässrige concentrirte Auflösung von Cinchonin in Chinasäure setzt in der Ruhe bald seidenglänzende Nadeln, bald eine warzige Masse aus kleinen Körnern ab. Es löst sich bei 15° in der Hälfte seines Gewichtes Wasser auf und enthält Krystallwasser.

Wenn man es warm in einer Menge Alkohol auflöst, welche nicht hinreicht, es beim Erkalten ganz in Auflösung zu erhalten, so setzt sich ein Salz in glänzenden, farblosen Krystallen ab, welche aus kurzen, zusammengedrückten vier- oder sechsseitigen Prismen bestehen, die schief abgestumpft sind, und sowohl in trockner Luft, als in gelinder Wärme unveränderlich erscheinen. Dieselben Krystalle werden nach ziemlich langer Zeit ganz trüb. Sie sind äusserst leicht löslich in Wasser, aber bei der Auflösung scheiden sie eine gewisse Menge Cinchonin ab. Ihre Auflösung färbt geröthetes Lackmus wieder blau, während die alkoholische Flüssigkeit, woraus sie sich absetzten, das blaue Papier röthet.

Das *hippursaure Cinchonin* ist ein nicht krystallisirbares Salz.

Das *mellithsaure Cinchonin* gleicht dem mellithsauren Cincho-

---

1) Baup, Ann. de Chim. et de Phys. LI. 298.

nin und wird wie dieses erhalten. Es hat bei der Analyse ergeben 37,4 bis 37,6 Proc. Mellithsäure (Karmroth).

Das *gallusgerbsaure Cinchonin* ist ein weisslich gelbes Pulver, sehr wenig in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löslich, leichter in siedendem, woraus es sich beim Erkalten in durchsichtigen Körnern abscheidet.

§ 2194. Das *Cinchonidin*[1], $C_{40} H_{24} N_2 O_2$ wurde von Winckler in einer Rinde entdeckt, welche viele Aehnlichkeit mit der Huamalies, so wie mit der von Macaraïbo hat. Man hat es seitdem gleichfalls, begleitet von einer kleinen Menge Chinin in der China von Bogota gefunden. Leers hat es studirt und der Analyse unterworfen. Pasteur hat neuerlich seine Isomerie mit dem Cinchonin nachgewiesen.

Man zieht es auf dieselbe Weise aus wie Chinin oder Cinchonin. Um das rohe Cinchonidin zu reinigen, krystallisirt man es wiederholt aus Alkohol von 90 Procent, bis die Auflösung bei freiwilligem Verdunsten keine harzige Substanz mehr absetzt; man verwandelt die Krystalle in feines Pulver, schüttelt sie mit Aether, bis sie mit Chlorwasser und Ammoniak die dem Chinin und Chinidin eigenthümliche grüne Färbung nicht mehr zeigen und lässt sie nochmals aus Alkohol krystallisiren.

Das Cinchonidin setzt sich bei freiwilligem Verdunsten in rhomboidalen Prismen von 94° ab, sie sind hart, von Glasglanz und stark gestreiften Flächen; dieselben Streifen zeigen sich auf den Abstumpfungsflächen der Kanten des Prisma's; und die Krystalle sind vollkommen spaltbar im Sinne dieser Flächen. Das Prisma hat an seinen Enden zwei glänzende Flächen $\breve{P} \infty$, geneigt unter einem Winkel von 114° 30′ und auf den scharfen Kanten aufsitzend. Die Krystalle lassen sich leicht in ein völlig weisses Pulver verwandeln, welches beim Reiben elektrisch wird. Ihr Geschmack ist nicht so bitter, wie jener des Chinins. Sie enthalten kein Krystallwasser. Sie sind äusserst wenig löslich in Wasser: 1 Th. Cinchonidin löst sich in 2180 Th. Wasser bei 17° und in 1858 Th. bei 100°. Es

---

1) Winckler (1848), Repert. d. Pharm. [2] XLVIII. 384; XLIX. 1. — Leers, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXII. 147. — Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. [3] XXII. 401. — Die deutschen Chemiker bezeichnen das Cinchonidin mit dem Namen Chinidin.

ist leichter löslich in Alkohol von 0,835; es braucht 12 Th. bei einer Temperatur von 17°. Aether löst sehr wenig davon; 100 Th. einer ätherischen Lösung enthalten nicht mehr als 0,70 Th. Cinchonidin (Leers).

Die Auflösung des Cinchonidins in absolutem Alkohol bei einer Temperatur von 13° lenkt die Polarisationsebene des Lichtes stark nach links; $[\alpha] = -144°, 61'$ (Pasteur[1])).

Das Cinchonidin enthält:

	Leers[2]).						Berechnet.
Kohlenstoff	76,88	76,82	76,79	76,40	76,55	76,49	77,92
Wasserstoff	7,70	7,76	7,77	7,73	7,70	7,81	7,79
Stickstoff	9,99	,,	,,	,,	,,	,,	9,09
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	5,13
							100,00.

Die Krystalle des Cinchonidin[3]) schmelzen bei 175° zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zur krystallinischen Masse gesteht. Wenn man sie stärker bei Luftzutritt erhitzt, verbrennen sie mit russender Flamme unter Verbreitung eines Geruches, der an den der bittern Mandeln oder des Chinons erinnert und unter Hinterlassung von viel Kohle.

Mit Kalihydrat und etwas Wasser destillirt entwickelt das Cinchonidin ein gelbes Oel, welches alle Charaktere des Chinoleïn zeigt.

Wenn man Cinchonidin als feines Pulver in Chlorwasser bringt, so löst es sich darin, ohne dass eine bemerkbare Veränderung dabei stattfindet, selbst nach Zusatz von Ammoniak.

Das Cinchonidin des Handels ist oft gemengt mit Chinidin. Es

---

1) Vgl. auch Bouchardat u. F. Boudet, Journ. de Pharm. [3] XXIII. 288.

2) Leers drückt das Cinchonidin durch die Formel $C_{36}\,H_{22}\,N_2\,O_2$ aus; aber die Umsetzung in Cinchonicin, welche diese Base unter denselben Umständen wie das Cinchonin erleidet, erweist einen Verlust an Kohlenstoff in den Analysen des genannten Chemikers.

3) Mengadurque (Journ. de Pharm. [3] XIV. 343) hat aus einem Chinaextract von unbekannter Abstammung eine Base ausgezogen, die nichts anderes als Cinchonin gewesen zu sein scheint, so viel nach folgenden Analysen zu schliessen ist:

Kohlenstoff	76,5	76,7
Wasserstoff	8,1	8,2
Stickstoff	10,2	10,4.

ist leicht das letztere darin zu erkennen, wenn man eine frische Krystallisation trockner Luft aussetzt. Alle Krystalle des Chinidins verwittern sogleich unter Beibehaltung ihrer Form und unterscheiden sich durch ein mattes Weiss von den klar gebliebenen Cinchonidinkrystallen. Man kann das Chinidin auch an der grünen Färbung erkennen, welche es mit Chlor und Ammoniak ergiebt (Pasteur).

§. 2195. Die *Salze des Cinchonidin* sind im Allgemeinen löslicher in Wasser als die Salze des Chinin; sie sind leicht löslich in Alkohol, aber fast unlöslich in Aether.

Die wässrige Lösung der Cinchonidinsalze giebt mit Kali, Natron, Ammoniak, den einfach und zweifach kohlensauren Salzen der Alkalien weisse pulverige Niederschläge, welche in der Ruhe krystallinisch werden und sich in einem Ueberschusse dieser Fällungsmittel nicht auflösen.

Das phosphorsaure Natron, Quecksilberchlorid, das salpetersaure Silber geben damit weisse Niederschläge. Goldchlorid fällt sie hellgelb, Platinchlorid pomeranzengelb und Chlorpalladium braun.

Das schwefelcyanwasserstoffsaure Ammoniak fällt die Cinchonidinsalze weiss, Gerbsäure schmutzig gelb.

Der Wirkung einer erhöhten Temperatur unterworfen, verwandeln sich die Salze des Cinchonidin wie die des Cinchonins in Cinchonicinsalze (Pasteur).

Das *fluorwasserstoffsaure Cinchonidin* erhält man in seidenglänzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Das *neutrale chlorwasserstoffsaure Cinchonidin*[1]), $C_{40} H_{24} N_2 O_2$, H Cl (bei 100°) erhält man, indem man das Cinchonidin mit Chlorwasserstoffsäure sättigt, bis die Flüssigkeit gegen Lackmuspapier neutral ist; es bildet dicke rhomboidale Prismen von Glasglanz. Es ist leicht löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether; 1 Th. löst sich in 27 Th. Wasser von 17°.

Das *zweifach chlorwasserstoffsaure Cinchonidin*, $C_{40} H_{24} N_2 O_2$, 2 HCl + 2 Aq. erhält man, wenn man zum vorhergehenden Salz so viel Salzsäure setzt, als es bereits enthält. Es erscheint in grossen, leicht in Wasser und Alkohol löslichen Krystallen. Beim

---

1) Die Formel von Leers für das 100° getrocknete Salz ist $C_{38} H_{22} N_2 O_2$, HCl + 2 Aq.; aber es wurde nicht untersucht, ob das Salz bei höherer Temperatur Wasser verliert.

Trocknen über Schwefelsäure verlieren die Krystalle[1]) bei 100° 2 Atome Wasser = 4,5 Procent (gefunden 5,8 Procent).

Das *chlorplatinsaure Cinchonidin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $(HCl, PtCl_2)$ ist ein orangegelber Niederschlag, welcher bei 110° enthält:

	Leers[2]).			Berechnet.
Platin	27,05	27,17	27,13	27,36.

Das *chlorquecksilbersaure Cinchonidin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $2(HCl, HgCl)$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser; man erhält es, wenn man die alkoholischen Lösungen von Quecksilberchlorid und von Cinchonidin mit Chlorwasserstoffsäure mischt.

Das *chlorsaure Cinchonidin* erhält man durch doppelte Zersetzung von neutralem schwefelsaurem Cinchonidin und chlorsaurem Kali. Es krystallisirt aus Alkohol in langen zu Büscheln gruppirten Prismen von Seidenglanz. Das Salz schmilzt bei mässiger Wärme und zersetzt sich mit starker Explosion bei höherer Temperatur.

Das *unterschwefligsaure Cinchonidin* entsteht durch doppelte Zersetzung von neutralem schwefelsaurem Cinchonidin und unterschwefligsaurem Natron. Es krystallisirt beim Erkalten in langen amianthartigen Nadeln und ist wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol löslich.

Das *neutrale schwefelsaure Cinchonidin*, $2C_{40}H_{24}N_2O_2$, S_2O_6, $2HO$ (bei 100°) krystallisirt in langen seidenartigen, sternförmig gruppirten Nadeln, ohne Reaction auf Lackmuspapier. 1 Theil Salz löst sich in 130 Th. Wasser von 17° und in 16 Th. von 100°; es ist leicht löslich in Alkohol, aber fast unlöslich in Aether (Leers); es löst sich kalt in 30 bis 32 Th. absolutem und in 7 Th. Alkohol von 99° (Bussy und Guibourt).

Das *zweifach schwefelsaure Cinchonidin* erhält man, wenn man zum vorhergehenden Salz so viel Schwefelsäure hinzusetzt, als es schon enthält und die Auflösung im Vacuum bis zur Syrupcon-

---

1) Leers nimmt auch in dem bei 100° getrockneten Salz zwei Atome Wasser an, ohne es nachzuweisen, sondern indem er sich nur auf eine mangelhafte Analyse stützt.

2) Formel von Leers für das bei 110° getrocknete Salz: $C_{38}H_{22}N_2O_2$, $2(HCl, PtCl_2) + 4$ Aq.; dieselbe Beobachtung wie oben.

sistenz concentrirt. Es entsteht so eine krystallinische Masse aus glänzenden amianthähnlichen Nadeln.

Das *salpetersaure Cinchonidin* erhält man in warzigen, emailartigen, in Wasser leicht löslichen Krusten.

Das *ameisensaure Cinchonin* krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln und ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

Das *oxalsaure Cinchonin* scheidet sich durch Abkühlung in langen, seidenglänzenden, sehr wenig in Wasser löslichen Nadeln ab, wenn man in der Wärme eine alkoholische Auflösung von Oxalsäure zu einer gleichfalls alkoholischen Auflösung von Cinchonidin setzt. Wenn man die Mutterlauge der freiwilligen Verdunstung überlässt, so entstehen warzige Krusten von mattem Weiss, etwas leichter in Wasser löslich als das vorige Salz.

Das *essigsaure Cinchonidin* krystallisirt in langen, seidenglänzenden, sehr wenig in Wasser löslichen Nadeln. Beim Austrocknen verliert das Salz einen Theil seiner Säure.

Das *neutrale weinsaure Cinchonidin* krystallisirt in schönen Nadeln von Glasglanz. Das *saure Salz* erhält man in kleinen, perlmutterglänzenden, sehr wenig in Wasser löslichen Nadeln.

Das *citronsaure Cinchonidin* erhält man in kleinen Nadeln von schwachem Glanz, wenn man Citronsäure siedend mit Cinchonidin sättigt.

Das *buttersaure Cinchonidin* krystallisirt in Warzen von porzellanartigem Ansehen, sie sind leicht löslich und von starkem Geruch nach Buttersäure.

Das *baldriansaure Cinchonidin* erhält man in warzigen Krusten von starkem Geruch nach Baldriansäure.

Das *chinasaure Cinchonidin* krystallisirt in kleinen, seidenglänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln.

Das *hippursaure Cinchonidin* erhält man in seidenglänzenden Krystallen von farrnkrautähnlichem Ansehen, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

§ 2196. Das *Cinchonicin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$ entsteht durch Umsetzung des Cinchonin und Cinchonidin.

Man stellt es durch die Einwirkung der Wärme auf das schwefelsaure Cinchonidin dar. (Vgl. dieses Salz S. 143.)

---

1) Pasteur a. a. O.

Das Cinchonicin ist unauflöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in gewöhnlichem und absolutem Alkohol. Es ist sehr bitter und fällt aus seinen Auflösungen in Gestalt eines flüssigen Harzes nieder. Es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, verbindet sich leicht mit Kohlensäure, treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen in der Kälte aus und hat fieberwidrige Eigenschaften.

Gechlorte und gebromte Derivate des Cinchonin.

§ 2197. Das *Zweifachchlorcinchonin*[1], $C_{40}H_{22}Cl_2N_2O_2$ erhält man durch Fällung einer Auflösung von zweifach chlorwasserstoffsaurem Zweifachchlorcinchonin in kochendem Wasser durch Ammoniak; es entsteht so ein schwacher, flockiger Absatz; man bringt ihn auf ein Filter, wäscht und löst ihn in siedendem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt das Zweifachchlorcinchonin in mikroskopischen Nadeln. Es enthält bei 100°:

	Laurent.	Berechnet.
Chlor	18,9	18,83.

Das *zweifach chlorwasserstoffsaure Zweifachchlorcinchonin*, $C_{40}H_{22}Cl_2N_2O_2$, 2HCl, setzt sich als schweres, krystallinisches Pulver ab, wenn man einen Strom Chlor in eine warme, concentrirte Auflösung von zweifachchlorwasserstoffsaurem Cinchonin leitet. Die Krystalle dieses Salzes sind isomorph mit denen des zweifachchlorwasserstoffsauren Cinchonin ($\infty P : \infty P = 106°$; $\breve{P}\infty : o P = 136° 30'$ bis 137° 30'). Es ist schwer löslich in Wasser und braucht ungefähr sein fünfzigfaches Alkohol zur Auflösung. Die Auflösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts.

Das *chlorplatinsaure Zweifachchlorcinchonin*, $C_{40}H_{22}Cl_2N_2O_2$, 2 (HCl, $PtCl_2$) erhält man als blassgelbes Pulver, wenn man eine Platinchloridlösung in eine Auflösung des zweifach chlorwasserstoffsauren Zweifachchlorcinchonin giesst.

Es enthält bei 100°:

	Laurent.	Berechnet.
Platin	25,00	25,06.

Nach Laurent würde das Salz 2,4 Proc. Krystallwasser enthalten, das es erst gegen 180° entlässt.

1) Laurent (1848), Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXIV. 302.

Das *zweifachbromwasserstoffsaure Zweifachchlorcinchonin*, $C_{40} H_{22} Cl_2 N_2 O_2$, 2 H Br entsteht bei Behandlung des Zweifachchlorcinchonin mit Bromwasserstoffsäure. Es ist wenig löslich und krystallisirt in glänzenden, blättrigen Nadeln, deren Form beim ersten Anblick von der des chlorwasserstoffsauren verschieden ist, allein die Winkel sind so ziemlich dieselben. Die Abänderungsflächen haben eine bedeutende Grösse erreicht, so dass die rhomboïdische Tafel sich in ein langes sechsseitiges Prisma verwandelt hat (∞ P : ∞ P = 104°; $\breve{P} \infty$: o P = 137°).

Das *salpetersaure Zweifachchlorcinchonin* ist wenig löslich in Wasser, krystallisirt in verlängerten Tetraëdern, begrenzt von vier gleichen ungleichseitigen Dreiecken, mit zwei entgegengesetzten abgestumpften Kanten.

§ 2198. Das *Bromcinchonin*, $C_{40} H_{23} Br N_2 O_2$. — Wenn man auf feuchtes chlorwasserstoffsaures Cinchonin Brom giesst, so erhält man ein Product, welches zur Entfernung des überschüssigen Broms mit etwas Alkohol gewaschen ein Gemenge von zweifach bromwasserstoffsaurem oder zweifachchlorwasserstoffsaurem Bromcinchonin und Anderthalbbromcinchonin ist. Das Salz der ersten Base ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, während letzteres darin fast unauflöslich ist. Man behandelt daher den Rückstand mit etwas siedendem Alkohol und decanthirt die Auflösung. Man setzt hierauf Ammoniak hinzu und erhitzt zum Sieden, um einen Theil des Alkohols zu verjagen. Beim Erkalten scheiden sich Blätter von Bromcinchonin ab. Man reinigt sie durch eine zweite Krystallisation.

Sie enthalten:

	Laurent.	Berechnet.
Kohlenstoff	59,3	62,0
Wasserstoff	5,6	5,9.

Das *zweifach chlorwasserstoffsaure Bromcinchonin*, $C_{40} H_{23} Br N_2 O_2$, 2 H Cl besitzt dieselbe Form wie das zweifach chlorwasserstoffsaure Cinchonin.

Das *chlorplatinsaure Bromcinchonin*, $C_{40} H_{23} Br N_2 O_2$, 2 H Cl, $Pt Cl_2$, bildet ein blassgelbes Pulver, welches bei 50° enthält:

	Laurent.	Berechnet.
Platin	24,2	24,75.

§ 2199. Das *Anderthalbromcinchonin*, C_{40} $H_{45/2}$ $Br_{3/2}$ N_2 O_2. — Wir haben oben gesehen, dass, wenn man zweifachchlorwasserstoffsaures Cinchonin mit Brom behandelt, ein Gemenge von zweifachbrom- oder -chlorwasserstoffsaurem Bromcinchonin und Anderthalbbromcinchonin entsteht. Man entfernt erstere Basis durch siedenden Alkohol, giesst Wasser auf den pulvrigen Rückstand, erhitzt denselben zum Kochen und giesst hierauf Ammoniak zu; es entsteht sogleich ein weisser pulvriger Niederschlag. Der abfiltrirte, gewaschene, getrocknete und in Alkohol gebrachte Niederschlag löst sich auf und krystallisirt beim Erkalten in sehr feinen Nadeln.

Das Anderthalbbromcinchonin besitzt einen sehr schwach bitteren Geschmack; seine alkoholische Auflösung bläut Lackmustinctur. Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, kommt es in Fluss und schwärzt sich dann plötzlich unter starkem Aufblähen.

Es hat bei der Analyse ergeben:

	Laurent.	Berechnet.
Kohlenstoff	55,45	56,27
Wasserstoff	5,18	5,27
Brom	28,30	28,13.

Das *zweifach chlorwasserstoffsaure Anderthalbbromcinchonin*, $C_{40} H_{45/2} Br_{3/2} N_2 O_2$, 2 HCl erhält man in rhombischen Tafeln ($\infty P : \infty P = 107$ bis 108^0), wenn man Anderthalbbromcinchonin in siedendem Alkohol auflöst und überschüssige Chlorwasserstoffsäure zusetzt.

Das *zweifach chlorbromwasserstoffsaure Anderthalbbromcinchonin*, C_{40} $H_{45/2}$ $Br_{3/2}$ N_2 O_2, HCl, HBr erhält man auf folgende Weise: Man giesst Brom auf chlorwasserstoffsaures Cinchonin und kocht das Product mit Alkohol, um das Bromcinchoninsalz aufzulösen. Das rückständige Salz erhitzt man abermals mit Alkohol zum Kochen und setzt dann Ammoniak zu. Der Rückstand löst sich sogleich. Man setzt dann einen schwachen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung und lässt erkalten. Es setzen sich so kleine rhombische Tafeln ($\infty P : \infty P = 107^0$ bis 108^0).

Das *chlorplatinsaure Anderthalbbromcinchonin*, C_{40} $H_{45/2}$ $Br_{3/2}$ N_2 O_2, 2 (HCl, $PtCl_2$) ist ein sehr blassgelber Niederschlag, welcher bei 100^0 enthält:

	Laurent.	Berechnet.
Platin	23,0	23,5.

Das *salpetersaure Anderthalbbromcinchonin* krystallisirt in glänzenden, wenig in Wasser und Alkohol auflöslichen Nadeln.

§ 2200. Das *Zweifachbromcinchonin* [1]), $C_{40} H_{22} Br_2 N_2 O_2$. — Um es darzustellen, giesst man überschüssiges Brom auf zweifach chlorwasserstoffsaures Cinchonin, dem man eine kleine Menge Wasser zugesetzt hat. Wenn die Reaction zu Ende scheint, erhitzt man, um die Bromirung des Cinchonins zu vollenden und den Ueberschuss des Broms zu verjagen. Man giesst Wasser auf das Product, kocht und filtrirt. Man setzt hierauf Alkohol zur wässrigen Auflösung, erhitzt von neuem und neutralisirt die Flüssigkeit mit Ammoniak. Beim Abkühlen setzen sich blättrige Nadeln mit perlmutterartigem Reflex ab.

Es ist farblos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol. Auf ungefähr 200° erhitzt, bläht es sich auf unter Schwärzung und liefert dabei eine Substanz, welche sich leicht in Kali löst und sich auf Zusatz von Säure in Form brauner Flocken daraus abscheidet. Auf 160° erhitzt, verliert es kein Wasser.

Es enthält:

	Laurent.	Berechnet.
Kohlenstoff	51,20	51,28
Wasserstoff	4,40	4,70
Brom	34,00	34,19.

Eine Auflösung dieser Base, die mehrere Tage in einem offenen Gefässe stehen blieb, setzte Oktaëder mit rectangulärer Grundfläche von der Grösse eines Nadelkopfes ab. Diese Krystalle enthielten 4,2 Proc. = 2 Atome Krystallwasser.

Das *zweifach chlorwasserstoffsaure Zweifachbromcinchonin*, $C_{40} H_{22} Br_2 N_2 O_2$, 2 HCl erhält man durch Behandlung des Zweifachbromcinchonin mit Chlorwasserstoffsäure. Es ist schwer löslich in Wasser und setzt sich aus einer kochenden Auflösung beim Erkalten ab in Form von rhomboidalen Tafeln, deren vier spitze Winkel abgestumpft sind. Dieses Salz hat dieselbe Zusammensetzung wie das zweifach bromwasserstoffsaure Zweifachchlorcinchonin, auch hat es dieselbe Form ($\infty P : \infty P = 104^\circ$ bis 105°; $\breve{P}\infty : oP = 137^\circ$); aber es unterscheidet sich von diesem Salz dadurch, dass es mit

[1]) Laurent (1849), Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 S. 311.

salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber giebt, während das zweifach bromwasserstoffsaure Zweifachbromcinchonin einen Niederschlag von Bromsilber giebt.

Seine Auflösung kehrt die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts.

Gejodete Derivate des Cinchonin.

§ 2201. Das *Jodcinchonin*[1]), $2 C_{40} H_{24} N_2 O_2, I_2$. — Um diese Verbindung zu erhalten, zerreibt man das Cinchonin mit ungefähr der Hälfte seines Gewichtes Jod und behandelt dieses Product mit Alkohol von 36°; alles löst sich auf und bei der freiwilligen Verdunstung scheidet sich zuerst das Jodchinin in der Form von safranfarbigen Platten ab; später setzen sich krystallinische Warzen von jodwasserstoffsaurem Cinchonin ab. Man behandelt das Ganze mit siedendem Wasser, das jodwasserstoffsaure Salz löst sich auf und Jodcinchonin scheidet sich in geschmolzenem Zustande ab.

In Masse betrachtet ist das Jodcinchonin von sehr tief safrangelber Farbe; in Pulver ist seine Farbe heller; der Geschmack ist schwach bitter. Beim Erwärmen erweicht es sich bei 25°, kommt aber nicht unter 80° in vollen Fluss. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem; es löst sich in Alkohol und Aether.

Es enthält:

	Pelletier.	Berechnet.
Jod	28,87	29,03.

Das Jodcinchonin lässt sich zersetzen durch auf einander folgende Behandlung mit sauren und alkalischen Flüssigkeiten. Das salpetersaure Silber zersetzt es gleichfalls.

Methylderivate des Cinchonins und seiner Isomeren[2]).

§ 2202. Das Cinchonin und Cinchonidin verhalten sich zu Jodmethyl wie das Chinin, indem sie Jodverbindungen bilden,

---

1) Pelletier (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. 181.

2) Stahlschmidt (1854), Ann. der Chem. u. Pharm. XC. 218. — Er nimmt für das Cinchonin die Formel $C_{38} H_{22} N_2 O_2$ an und für das Cinchonidin (Leers' Chinidin) $C_{38} H_{22} N_2 O_2$. Ich habe für beide die Formel $C_{40} H_{24} N_2 O_2$ angenommen.

welche Basen entsprechen, die sich in freiem Zustand vom Typus Ammoniumhydrat ableiten lassen.

Die *Verbindungen des Methyl-Cinchonin.* — Das Hydrat erhält man mittelst Jodmethyl-Cinchonin und frisch gefälltem Silberoxyd; die filtrirte Flüssigkeit, im Wasserbade rasch abgedampft färbt sich und lässt zuletzt eine braune krystallinische Masse zurück, welche in Wasser gelöst braune ölige Tropfen abscheidet. Die wässrige Lösung des Methyl-Cinchoninhydrats fällt die Salze der Sesquioxyde.

Mit verschiedenen Säuren gesättigt liefert das Methylcinchonin-Hydrat sehr leicht in Wasser und Alkohol lösliche Salze, welche man nur sehr schwer in krystallisirtem Zustand erhält.

Das *chlorplatinsaure Methylcinchonin*, $C_{40} H_{24} N_2 O_2, C_2 H_3 Cl, HCl, 2 Pt Cl_2$ wird beim Versetzen des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid niedergeschlagen. Der Niederschlag bei 110° getrocknet enthält:

	Stahlschmidt.		Berechnet.
Platin	26,70	26,77	26,93.

Das *chlorgoldsaure Methylcinchonin* fällt bei Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Auflösung nieder.

Das *chlorquecksilbersaure Methylcinchonin* wird durch Quecksilberchlorid gefällt.

Das *Jodmethylcinchonin* enthält $C_{40} H_{24} N_2 O_2, C_2 H_3 I$. Wenn man gepulvertes Cinchonin mit Jodmethyl in Berührung bringt, so erhitzt sich die Substanz und es bleibt ein Salz, welches sich leicht in kochendem Wasser löst. Die Lösung setzt es beim Erkalten in schönen Nadeln ab. Diese enthalten bei 100°:

	Stahlschmidt.		Berechnet.
Kohlenstoff	55,08	„	56,1
Wasserstoff	5,89	„	6,0
Jod . .	29,16	29,22	28,0.

Dieses Salz scheidet kein Methylcinchonin ab auf Zusatz von Kali, Natron oder Ammoniak. Es wird durch Jodmethyl in einer geschlossenen Röhre bei 100° nicht angegriffen.

§ 2203. Die *Verbindungen des Methylcinchonidins.* — Das *Hydrat* erhält man durch Silberoxyd und Jodmethylcinchonidin. Es gleicht der vorhergehenden Base.

Das *Jodmethylcinchonidin* krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen, glänzenden Nadeln. Man erhält es durch Einwirkung des Jodmethyl auf Cinchonidin. Es enthält bei 100°:

	Stahlschmidt.	Berechnet.
Kohlenstoff	53,87	56,1
Wasserstoff	5,92	6,0
Jod . .	29,84	28,0.

Chinoleïn, Zersetzungsproduct des Chinin und Cinchonin.

§ 2204. Das Chinoleïn[1]) oder Leukol, $C_{20}\,H_9\,N$ (?) wurde von Runge in Steinkohlentheeröl gefunden. Es entsteht nach meiner Beobachtung durch die Einwirkung des Kalihydrats auf Chinin und Cinchonin. Die Isomeren dieser Basen liefern es gleichfalls. Ich erhielt es auch in kleiner Menge aus dem Strychnin. Endlich scheint es sich auch zu bilden bei der Destillation der Trigensäure.

Das Chinoleïn ist im Steinkohlentheeröl gewöhnlich begleitet von Anilin; das Verfahren von Hofmann, beide Basen zu trennen, wurde (§ 1411) bereits beschrieben.

Um das Chinoleïn aus Cinchonin zu erhalten, erhitzt man einige Stücke Aetzkali in einer tubulirten Retorte mit sehr wenig Wasser und schüttet Cinchonin als Pulver in kleinen Portionen hinzu; erhitzt man nun stärker, so, dass sich das Cinchonin röthet, so entweichen bald scharfe Dämpfe, begleitet von Wasserstoffgas, welche sich nebst Wasser als Oel in der Vorlage verdichten. Man ersetzt von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser; es ist gut, nicht zu viel Cinchonin auf einmal anzuwenden, sondern es allmälig zuzusetzen.

Um das Chinoleïn zu reinigen, unterwirft man es einer neuen Destillation; es geht zuerst der grösste Theil des Wassers, welches es in Auflösung enthält, sowie etwas Ammoniak über, dessen Bil-

1) Runge (1834), Poggend. Ann. XXXI. 68. — A. W. Hofmann, Ann. der Chem. u. Pharm. XLVIII. 37 und in Uebersetzung: Ann. de Chim. et de Phys. [3] IX. 129. — Gerhardt, Revue scientif. X. 186. Compt. rend. des trav. de Chim. 1845 S. 30. — Bromeis, Ann. der Chem. u. Pharm. LII. 130.

dung bei der Darstellung dieser Verbindung nicht immer zu vermeiden ist. Man fängt die letzten Portionen gesondert auf und nachdem man sie einige Zeit über Chlorcalcium oder Kalihydrat hat stehen lassen, unterwirft man sie der Rectification.

Das Chinin und besonders das Strychnin sind weniger vortheilhaft zur Gewinnung des Chinoleïn, aber man kann sehr gut das Gemenge von Basen (Chinoïdin, § 2181) benützen, welches in der Mutterlauge von der Behandlung der Chinarinden zurückbleibt.

Das Chinoleïn bildet ein farbloses, das Licht stark brechendes Oel von unangenehmem Geruch, der an Bittermandelöl erinnert und von starkem, bitter scharfem Geschmack. Es gesteht bei einer Kälte von — 20° noch nicht und hat ein spec. Gew. von 1,081 bei 10° (Hofmann; von 1,084 bei 15° Bromeis). Es kocht bei 239° und verbrennt mit russender Flamme. Es lässt sich nicht destilliren, ohne dass ein schwacher gelber Rückstand in der Retorte bleibt. Es macht Fettflecke auf Papier, welche rasch wieder verdunsten. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in siedendem, aus dem man es durch Aether wieder ausziehen kann. Es ist in allen Verhältnissen mischbar mit Weingeist, Holzgeist, Aether, Aldehyd, Aceton, Schwefelkohlenstoff, mit den fetten und ätherischen Oelen. Es färbt Dahliasyrup grün.

Bei der Analyse ergab es:

	Hofmann.			*Bromeis.*	$C_{18}H_7N$.	$C_{20}H_9N$.
Kohlenstoff	82,67	82,88	82,34	82,74	83,70	83,91
Wasserstoff	6,56	6,25	6,10	6,11	5,41	6,29
Stickstoff	11,28	,,	,,	,,	10,89	9,80
					100,00	100,00.

Das Chinoleïn löst viel Wasser auf; Bromeis nimmt selbst an, es bilde zwei bestimmte Hydrate (+ 3 Aq. und + Aq.), was mir sehr bestreitbar scheint. Das Wasser trennt sich bei der Destillation davon.

Man kann es über weissglühenden Kalk leiten, ohne dass es sich zersetzt.

Es färbt sich nicht wie das Anilin mit unterchlorigsaurem Kalk. Es bewirkt mit schwefelsaurem Kupfer einen blauen Niederschlag; es fällt auch die Salze des Goldes, Quecksilbers und Platins.

Chlor verwandelt es in ein schwarzes Harz, Brom wirkt ebenso. Jod löst sich darin, ohne Krystalle zu bilden.

Salpetersäure, selbst rauchende, greift es nur sehr langsam an; bei fortgesetzter Einwirkung erhält man zuletzt eine harzige Masse ohne Pikrinsäure. Uebermangansaures Kali verwandelt es in Oxalsäure und Ammoniak.

Chromsäure in Auflösung giebt mit reinem Chinoleïn einen orangegelben krystallinischen Niederschlag; trockne Chromsäure erhitzt sich damit zur Entzündung.

Ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali verwandelt es in der Wärme in ein orangegelbes Oel, welches beim Erkalten erstarrt.

Kalium löst sich darin unter Entwicklung von Wasserstoff.

Im Allgemeinen sind die Reactionen des Chinoleïns sehr unbestimmt.

Die wässrige Auflösung des Chinoleïns tödtet die Blutegel.

§ 2205. Die Salze des Chinoleïns. — Das Chinoleïn löst sich leicht in allen Säuren unter Entwicklung eines Geruches nach Kräutersaft; aber durchschnittlich krystallisiren die Salze nicht leicht.

Das *chlorwasserstoffsaure Chinoleïn* lässt sich kaum krystallisirt erhalten. Das Gemenge, welches man zur Herstellung dieses Salzes macht, trocknet im Vacuum zu einem dicken Syrup ein. Wenn man trocknes Chlorgas auf die Oberfläche einer Chinoleïnlösung in Aether leitet, so scheidet sich die Lösung in Tropfen, welche zu Boden fallen und sich zu einer schweren, klebrigen Flüssigkeit vereinigen, welche nach sehr langer Zeit zur krystallinischen Masse gesteht.

Wenn man Chlorwasserstoffgas auf Chinoleïn leitet, wird es lebhaft absorbirt und es erhitzt sich. Wenn man dabei abkühlt, so entsteht ein krystallinisches Salz, welches jedoch noch mehr Chlorwasserstoffsäure absorbirt und wieder flüssig wird. Die Krystalle verwittern an der Luft.

Das *chlorplatinsaure Chinoleïn*, $C_{20}H_9N, HCl, PtCl_2$ (?) ist unter allen Chinoleïnsalzen dasjenige, was man am leichtesten rein erhält. Das Platinchlorid bewirkt eine reichliche Fällung mit chlorwasserstoffsaurem Chinoleïn; der Niederschlag ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löst sich aber in siedendem Wasser und

scheidet sich daraus beim Erkalten in krystallinischem Zustand; es ist völlig unauflöslich in Aether. Wenn die salzsaure Auflösung nur sehr wenig Chinoleïn enthält, oder wenn sie sehr verdünnt ist, so bewirkt sie nicht sogleich einen Niederschlag, aber am folgenden Tag bilden sich schöne gelbe Nadeln, welche aus dem nämlichen Salz bestehen. Wenn man rohes Chinoleïn anwendet, wie man es mit dem Chinin erhält, so bleiben alle Verunreinigungen bei der Auflösung des gelben Niederschlages in kochendem Wasser, auf dem Filter; eine zweite Krystallisation genügt dann, es vollkommen rein zu erhalten. Man erkennt die Reinheit des Salzes daran, dass es beim Abkühlen des siedenden Wassers in krystallinischem Zustande zu Boden fällt und die überstehende Flüssigkeit klar bleibt.

Es enthält:

	Hofmann [1]).		*Gerhardt.*			*Bromeis.*		
Kohlenstoff	32,06	,,	32,99	32,46	32,51	33,31	33,42	33,33
Wasserstoff	2,58	,,	3,14	3,14	3,28	2,71	2,83	2,68
Stickstoff	,,	,,	4,42	,,	,,	3,98	4,21	4,00
Chlor	30,9	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Platin	29,27	29,11	27,80	28,08	27,69	28,23	28,34	28,81

Berechnet.

C_{18}	C_{20}
32,20	34,33
2,39	2,86
4,17	4,00
31,74	30,48
29,50	28,33
100,00	100,00.

Diese Analysen bieten wenig Uebereinstimmung und hätten eine Wiederholung nöthig [2]).

1) Die Analyse von Hofmann wurde mit Chinoleïn aus Steinkohlentheer angestellt.

2) Die Abweichungen rühren wahrscheinlich daher, dass der eine oder andere Experimentator nicht mit reinem Salz arbeitete.

Beim Mischen der warmen alkoholischen Lösungen des chlorwasserstoffsauren Chinoleïns und Platinchlorids erhielt Laurent nach 24 Stunden schöne gelbe Nadeln; als er jedoch diese Krytsalle unter der Lupe betrachtete, fand er, dass es ein Gemenge von zwei Salzen sei, wovon das eine, in kleinen Körnern nur einen kleinen Theil bildete.

Das *chlorzinnigsaure Chinoleïn* schlägt sich in Form eines gelben Oels nieder, welches nach einiger Zeit krystallisirt, wenn man eine Lösung von chlorwasserstoffsaurem Chinoleïn mit Zinnchlorürlösung mischt; es ist in Alkohol sehr wenig löslich.

Das *chlorantimonigsaure Chinoleïn* erhält man in krystallisirtem Zustande, wenn man den Niederschlag, welchen Chinoleïn mit Chlorantimon bildet, in kochender Salzsäure auflöst.

Das *chlorquecksilbersaure Chinoleïn*, $C_{20}H_9N, 2HgCl$ (?) ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, den man erhält, wenn man Quecksilberchlorid zu einer alkoholischen Auflösung des Chinoleïn setzt. Man darf nicht zu wenig Alkohol nehmen, weil sich sonst das Salz in Form einer fettartigen Masse an die Wände des Gefässes anhängt.

Das *schwefelsaure Chinoleïn* ist ein krystallisirbares, zerfliessliches Salz.

Das *salpetersaure Chinoleïn* ist unter allen Salzen des Chinoleïn dasjenige, welches am leichtesten krystallisirt. Man stellt es dar, indem man ein Gemenge von Chinoleïn und verdünnter Salpetersäure unter einer Glasglocke sich selbst überlässt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Salz aus der Auflösung in verflochtenen und concentrisch gruppirten Nadeln ab, die man weiss erhält, wenn man sie zwischen zwei doppelten Blättern Fliesspapier ausdrückt. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt leicht aus letzterem. Es ist unauflöslich in Aether. An der Luft färbt es sich schnell roth. Vorsichtig erhitzt, schmelzen die Krystalle und bei höherer Temperatur verbreiten sie einen farblosen Rauch, welcher sich in sternförmigen Krystallen verdichtet.

Das *oxalsaure Chinoleïn* ist ein sehr gut krystallisirtes Salz. Um es krystallisirt zu erhalten, sättigt man das Chinoleïn mit einer wässrigen Lösung von Oxalsäure und concentrirt die Auflösung im Wasserbad, bis fast zur Syrupdicke; die Berührung mit der Luft macht sie braun; man bringt sie hierauf in das Vacuum, wo sie allmälig zu einem Brei von sehr gefärbten Nadeln gesteht. Es ist leicht, sie rein zu erhalten, wenn man absoluten Alkohol zusetzt, welcher die färbende Substanz auflöst und das Salz vollkommen weiss zurücklässt.

Das *gallusgerbsaure Chinoleïn* ist ein weisser, flockiger Niederschlag, welcher sich in siedendem Wasser und in Alkohol auflöst.

Das Aricin und seine Verbindungen.

§ 2206. Das *Aricin*[1], $C_{46} H_{26} N_2 O_8$ wurde von Pelletier und Corriol in einer weissen von Arica nach Bordeaux gelangten China entdeckt. Manzini zog sie vor einigen Jahren aus einer weissen fasrigen China von Jaen (der *Cinchona ovata* der Flora von Peru). In der Meinung, eine neue Base gefunden zu haben, beschrieb er es unter dem Namen *Cinchovatin*. Die Identität des Aricins und Cinchovatins wurde von Winckler zur Evidenz erhoben.

Das Aricin lässt sich auf dieselbe Weise ausziehen, wie das Chinin: dieselben Auskochungen mit angesäuertem Wasser, dieselbe Behandlung der Flüssigkeit mit Kalk und des Kalkniederschlags mit Alkohol von 36°. Man filtrirt kochend und erhält eine Flüssigkeit von sehr dunkler Farbe, welche in der Ruhe den grössten Theil des Aricin in Krystallen abscheidet. Die Mutterlauge liefert neue Mengen, wenn man den Alkohol abdestillirt, den Rückstand durch einen schwachen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure und das Aricin mit Ammoniak niederschlägt, nachdem man die Farbstoffe durch eine gesättigte Kochsalzlösung abgeschieden hat. Der Niederschlag im Alkohol gelöst liefert eine Lösung, welche man durch Kohle entfärbt; die Flüssigkeit liefert von neuem Krystalle von Aricin.

Es erscheint in prismatischen Krystallen, länger als die des Chinin, weiss, geruchlos, von bitterem Geschmack, der sich jedoch in Folge der geringen Löslichkeit der Base in Wasser nur langsam entwickelt. Alkohol löst es sehr leicht auf, zumal in der Wärme; Aether weniger leicht. Die Auflösung stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmus wieder her und färbt Veilchensaft grün.

---

1) Pelletier u. Corriol (1829), Journ. de Pharm. XV. 575. — Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. LI. 185. — Manzini, Journ. de Pharm. [3] II. 95. Im Auszug, Ann. de Chim. et de Phys. [3] VI. 127. — Winckler, Repert. der Pharm. v. Buchner [2] XXXI. 249; XLII. 25 u. 231; [3] I. 11.

Die Formel, welche ich für das Aricin angenommen habe, macht es zu einem Isomeren des Brucin.

Winckler hat in einer China von Para eine harzige Base gefunden, die er Paricin nennt und die für das Aricin zu sein scheint, was das Chinoïdin (Gemenge von Chinicin und Cinchonin) für das Chinin und Cinchonin ist. Dieses Paricin giebt amorphe Salze. Nach einer Analyse von Weidenbusch enthielt es $C_{46} H_{26} N_2 O_7$. Das chlorplatinsaure Salz ergab 15,5 bis 16,2 Proc. Platin.

Es enthält:

	Pelletier[1]).	*Manzini*[2]).				Berechnet.
Kohlenstoff	69,6	69,60	69,92	69,05	69,70	70,05
Wasserstoff	7,0	6,88	7,04	7,28	6,97	6,60
Stickstoff	8,0	7,23	7,39	7,62	,,	7,10
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	16,25.
						100,00.

Das Aricin enthält kein Krystallwasser. Es schmilzt bei 188° zu einer bräunlichen Flüssigkeit und verkohlt sich bei höherer Temperatur unter Bildung von empyreumatischen Producten von sehr üblem Geruch.

Die Wirkung der concentrirten Salpetersäure auf Aricin ist charakteristisch: sie löst es mit sehr intensiv grüner Farbe unter Veränderung auf (Pelletier). Mit sehr verdünnter Salpetersäure erhält man ein Aricinsalz.

§ 2207. Die Aricinsalze sind im Allgemeinen leicht löslich und krystallisirbar. Man erhält sie leicht durch Auflösung des Aricin in den verdünnten Säuren.

Die Lösungen der Aricinsalze werden durch die Alkalien gefällt; Ammoniak löst den Niederschlag in kleiner Menge auf und setzt ihn beim Verdunsten in platten Krystallen ab.

Das *chlorwasserstoffsaure Aricin*, $C_{46}H_{26}N_2O_8$, HCl erhält man leicht, wenn man Aricin in der Wärme mit mit Alkohol und Salzsäure in schwachem Ueberschuss versetztem Wasser behandelt. Es krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit; beim Austrocknen im Vacuum verliert es sein Krystallwasser. Gasförmige Salzsäure erhitzt sich mit dem Aricin stark und verändert es zum Theil.

Das *chlorplatinsaure Aricin*, $C_{46}H_{26}N_2O_8$, HCl, $PtCl_2$ erhält man, wenn man einen schwachen Ueberschuss von Platinchlorid zu einer Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Aricin setzt; es löst sich ziemlich leicht in Alkohol, der es bei freiwilligem Verdunsten in krystallinischen Blättern zurücklässt.

	Manzini.		Berechnet.
Platin	16,32	16,31	16,47.

1) Berichtigung des Kohlenstoffs nach dem neuen Atomgewicht.

2) Manzini nimmt die Formel $C_{46}H_{27}N_2O_8$ an.

Das *jodwasserstoffsaure Aricin*, $C_{46} H_{26} N_2 O_8$, HI erhält man, wenn man Aricin in der Wärme mit einem kleinen Ueberschuss von sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure behandelt. Das Salz scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in citrongelben Nadeln ab; es ist sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, besonders in der Wärme. Es enthält kein Krystallwasser. Gegen 250° schmilzt es unter Zersetzung.

Das *neutrale schwefelsaure Aricin* lässt sich aus Wasser nicht krystallisiren. Wenn man es in siedendem Wasser auflöst, so erhält man beim Erkalten eine gallertige Masse; dieselbe, trockner Luft ausgesetzt, verwandelt sich in eine hornartige Masse, welche durch siedendes Wasser wieder gallertartig wird (Pelletier).

Das *zweifach schwefelsaure Aricin*, $C_{46} H_{26} N_2 O_8$, $S_2 O_6$, 2HO enthält kein Krystallwasser (Manzini) und wird in abgeplatteten Nadeln (Pelletier) erhalten, wenn man Aricin warm in schwachem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure löst.

Die Basen der Strychnosarten.

§ 2208. Zwei Basen, das *Strychnin* und das *Brucin* wurden von Pelletier und Caventou in mehreren Arten der Gattung Strychnos, namentlich in den Krähaugen oder Brechnüssen (dem Samen eines indischen Baumes, *Strychnos nux vomica*), in der Rinde des Brechnussbaumes, falsche Angustura genannt (die Rinde derselben Strychnos), in der St. Ignatiusbohne (dem Samen einer Kletterpflanze, der Strychnos Ignatii, Berg.) und im Schlangenholz (der Wurzel mehrerer Strychnosarten, namentlich der Strychnos colubrina, L.) entdeckt. Diese Basen [1]) wurden gleichfalls gefunden im Upas tieuté, dem Extract aus der Rinde von Strychnos Tieuté, dessen sich die Bewohner der Molukken und Sundainseln bedienen, ihre Pfeile zu vergiften.

Ganz neuerlich wurde eine dritte Base, das Igasurin in der Nux vomica von Desnoix beschrieben.

Diese Basen finden sich in den Strychnosarten in Verbindung mit einer wenig bekannten Säure (der Igasursäure, § 2095).

---

1) Das Curarin scheint gleichfalls von einer Strychnos abzustammen. Vgl. § 2242.

Man hat noch keine chemischen Beziehungen gefunden, welche diese Basen unter einander verbinden. Das Strychnin und Brucin allein sind analysirt. Sie enthalten in krystallisirtem Zustande:

Strychnin $C_{42} H_{22} N_2 O_4$
Brucin $C_{46} H_{26} N_2 O_8 + 8$ Aq.

Das Igasurin enthält ebenfalls Krystallwasser; es ist viel leichter in Wasser auflöslich als das Brucin und Strychnin; letzteres ist das schwerlöslichste von allen. Die blutrothe Färbung, welche Brucin und Igasurin bei der Berührung mit Salpetersäure annehmen, unterscheidet beide vom Strychnin. Sie unterscheiden sich auch durch ihre Reaction auf Chlor: dieses fällt, auch verdünnt, Auflösungen des Strychnin weiss, ohne sie zu färben, während es die des Brucin und Igasurin stets färbt.

Das Strychnin und seine Verbindungen.

§ 2209. Das Strychnin[1]), $C_{42} H_{22} N_2 O_4$. — Es sind mehrere Verfahrensweisen zur Ausziehung[2]) dieser Base vorgeschlagen worden.

Das erste, von Pelletier und Caventou wurde angewendet zur Behandlung der Ignatiusbohnen. Es besteht darin, dieselben zu raspeln, mit gewöhnlichem Aether zu erschöpfen, dann wiederholt mit siedendem Alkohol zu behandeln. Der alkoholische Auszug hinterlässt beim Abdampfen eine sehr bittere Substanz, welche man sodann mit einer Auflösung von Aetzkali behandelt, die das Strychnin daraus niederschlägt.

Um das Strychnin aus der Nux vomica oder dem Schlangenholz auszuziehen, geben die genannten Chemiker folgendes Verfahren an:

1) Pelletier u. Caventou (1818), Ann. de Chim. et de Phys. X. 142; XXVI. 46. Journ. de Pharm. VIII. 305. — Pelletier u. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV. 176. — Liebig, ebenda XLVII. 171; XLIX. 244. Ann. der Chem. u. Pharm. XXVI. 56. — Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII. 113. — Gerhardt, Revue scientif. X. 192. — Nicholson u. Abel, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXVII. 401; und Ann. der Chem. u. Pharm. LXXI. 79.

2) Henry, Journ. de Pharm. VIII. 401. — Corriol, ebenda XI. 492. — Robiquet, ebenda XI. 580. — Wittstock, Lehrb. der Chemie von Berzelius. — Henry Sohn, Journ. de Pharm. XVI. 752.

Man stellt einen alkoholischen Auszug von diesen Substanzen her, destillirt den Alkohol ab und löst den Rückstand in Wasser. Man setzt sodann basisch essigsaures Blei zur Flüssigkeit, so lange noch etwas gefällt wird; das Strychnin bleibt als essigsaures Salz gelöst. Die Flüssigkeit enthält ausserdem eine färbende Substanz und einen Ueberschuss von basisch essigsaurem Blei. Man schlägt dieses mit Schwefelwasserstoffgas nieder, filtrirt und kocht die filtrirte Flüssigkeit mit Magnesia. Es fällt dadurch Strychnin nieder, welches man in Alkohol von 38° auflöst, nachdem man es mit kaltem Wasser gewaschen hat; es krystallisirt dann bei der Concentration des alkoholischen Auszugs. Die alkoholische Mutterlauge enthält das Brucin.

Henry erschöpft die pulverisirte Brechnuss mit kochendem Wasser, dampft die Abkochung bis zur sehr dicken Syrupconsistenz ab und fügt portionenweise einen schwachen Ueberschuss von pulverisirtem Kalk hinzu. Es entsteht so ein Niederschlag, welcher aus dem Kalksalz der eigenthümlichen Säure der Nux vomica besteht; dieser Niederschlag enthält ausserdem Strychnin und andere Substanzen. Man wäscht denselben, behandelt ihn wiederholt mit Alkohol von 38° und destillirt die alkoholischen Flüssigkeiten im Wasserbad. Wenn diese hinlänglich concentrirt sind, setzen sie Krystalle von Strychnin ab; man reinigt sie durch Umkrystallisiren oder besser, indem man die Base in Nitrat verwandelt, das Salz krystallisirt und das Strychnin durch Ammoniak fällt. 1 Kilogramm Nux vomica giebt nach dieser Vorschrift 5 bis 6 Gramm Strychnin.

Henry Sohn hat folgende Methode als vortheilhafter als die vorigen in Vorschlag gebracht: Man pulverisirt 1 Kilogramm Brechnuss entweder im Mörser oder durch eine Mühle, nachdem man sie mit Wasserdampf erweicht und wieder getrocknet hat, behandelt sie im Wasserbad mit 4 bis 5 Liter Alkohol von 32°, angesäuert mit 40 bis 50 Gramm Schwefelsäure. Man setzt hierauf zu den alkoholischen Auszügen gebrannten Kalk in Ueberschuss, so dass die Säure gesättigt und der Farbstoff gefällt wird. Man giesst die Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag mit Alkohol, filtrirt die Flüssigkeiten nöthigenfalls und destillirt sie zusammen in einer Blase. Diese Operation liefert einen gefärbten, basischen Rückstand, den man durch mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure angesäuertes Wasser sättigt; die so erhaltene Lösung wird filtrirt, concentrirt und in der Kälte durch einen schwachen Ueberschuss von Ammoniak gefällt.

Der Niederschlag besteht aus einem Gemenge von Strychnin und Brucin: man digerirt ihn mit schwachem Alkohol (von 18° B.), um das Brucin auszuziehen; hierauf löst man das zurückgebliebene Strychnin in stärkerem (von 36° B.) und kochendem Alkohol und behandelt die Flüssigkeit mit etwas Beinschwarz; das Strychnin krystallisirt beim Erkalten.

Wittstock empfiehlt folgende Methode: Man kocht die Brechnüsse mit Alkohol von 94 Proc., decanthirt die Flüssigkeit und trocknet den Samen in einem Ofen; er lässt sich dann leicht pulverisiren. Man erschöpft dieses Pulver mit Alkohol und destillirt die vereinigten Flüssigkeiten; nach hinlänglichem Verdampfen setzt man so viel essigsaures Blei zu, dass ein Niederschlag entsteht. Man scheidet dadurch den Farbstoff, die Pflanzensäuren und die Fettsubstanz ab. Der Niederschlag wird auf einem Filter gut gewaschen; die filtrirte Flüssigkeit wird hierauf abgedampft, bis ihr Gewicht auf ein Drittel oder ungefähr die Hälfte des Gewichtes der Brechnüsse gebracht ist. Man setzt hierauf Magnesia zur Flüssigkeit und lässt das Ganze einige Tage stehen, damit das Brucin Zeit hat, sich abzusetzen. Man sammelt den Niederschlag auf Leinwand, drückt aus, trocknet, bringt ihn in Alkohol von 83 Proc., um die Basen zu lösen und destillirt die alkoholischen Flüssigkeiten; das Strychnin scheidet sich dann zuerst ab, während das Brucin in der Mutterlauge bleibt. Um das rohe Strychnin zu reinigen, sättigt man es genau mit verdünnter Salpetersäure und concentrirt die Auflösung; das salpetersaure Strychnin scheidet sich zuerst in Nadeln ab, das salpetersaure Brucin erst später in grösseren Krystallen. Die letzte Mutterlauge ist gummös, enthält aber noch Base, die man durch abermalige Behandlung mit Magnesia, Alkohol etc. auszieht. Wenn man das Brucin fällt, bleibt stets eine ziemlich grosse Menge in Lösung, welche sich erst nach längerer Zeit in krystallinischen Körnern abscheidet.

Nach Wittstock kann 1 Kilogramm Brechnuss nach vorstehendem Verfahren 2 Gramm salpetersaures Strychnin und $2^1/_2$ Gramm salpetersaures Brucin liefern.

§ 2210. Man erhält das Strychnin in rectangulären Oktaedern; die Winkel an der Basis sind von 88° 30′ und 91° 30′ (Regnault). Zuweilen bildet es auch vierseitige Prismen mit vierseitiger pyramidaler Zuspitzung. Es ist farb- und geruchlos, sehr bitter mit aus-

serst unangenehmem Nachgeschmack. Es ist leicht löslich in gewöhnlichem Alkohol, aber absoluter löst es fast gar nicht. Es ist unauflöslich in reinem Aether. Obgleich der Geschmack sehr intensiv ist, ist es fast unauflöslich in Wasser; 1 Th. erfordert 6667 Th. Wasser bei einer Temperatur von 10° zur Auflösung und 2500 Th. kochendes Wasser; eine kalt bereitete und demnach nicht $^1/_{6000}$ ihres Gewichtes Strychnin enthaltende Auflösung kann jedoch mit ihrem hundertfachen Volum Wasser verdünnt werden und behält noch einen sehr deutlichen Geschmack. Die flüchtigen Oele lösen das Strychnin leicht auf, die fetten aber nicht in bemerkbarer Menge. Die ätzenden Alkalien lösen es nicht auf.

In alkoholischer Auflösung lenkt das Strychnin [1]) die Polarisationsebene des Lichtes stark nach links; $[\alpha]_r = -132°07$. Die Gegenwart von Säuren ändert das Drehungsvermögen bedeutend ab.

Das Strychnin enthält:

	Liebig.			*Regnault.*			
Kohlenstoff	75,54	75,27	75,27	74,66	74,95	74,60	74,81
Wasserstoff	6,67	6,73	6,70	6,86	6,69	6,89	6,84
Stickstoff	5,81	,,	,,	8,43	8,46	8,35	8,50
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Gerhardt.	*Nicholson u. Abel.*			Berechnet.
Kohlenstoff	75,66	75,35	75,34	75,45	75,44
Wasserstoff	6,83	6,85	6,76	6,65	6,58
Stickstoff	8,10	8,52	8,81	,,	8,38
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	9,60
					100,00.

Einige Grade über 300° erhitzt fängt das Strychnin schon an sich zu verkohlen.

In reinem Zustande färbt sich das Strychnin durch Salpetersäure nicht wie das Brucin roth. Wenn die Säure concentrirt ist, nimmt es nur eine gelbe Färbung an. Wenn man es mit concentrirter Salpetersäure schwach erhitzt, so entwickeln sich keine salpetrigsauren Dämpfe, sondern man erhält eine gelblich braune, welche nach dem Erkalten eine salbenartige Masse bildet; in Wasser gegossen verwandelt sie sich in ein Gerinnsel, welches ganz die Farbe des Chromgelb hat. Diese Substanz schmilzt in siedendem Wasser

1) Bouchardat, Ann. de Chim. et de Phys. [3] IX. 228.

zu einem gelblich braunen Harz, welches sich endlich auflöst; beim Erkalten setzt es die Lösung in gelben, glänzenden, krystallinischen Warzen ab. Es löst sich auch sehr leicht in siedendem Alkohol. Kali bräunt die Auflösung. Wenn man die Substanz in trocknem Zustand erhitzt, so zersetzt sie sich mit Heftigkeit unter Explosion. (Gerhardt.)

Nach Nicholson und Abel verwandelt concentrirte Salpetersäure das Strychnin in salpetersaures Nitrostrychnin.

Folgende Reaction ist charakteristisch für das Strychnin [1]). Wenn man es mit einigen kleinen Antheilen von braunem Bleihyperoxyd und sehr concentrirter Schwefelsäure zusammenreibt, färbt es sich blau mit raschem Uebergang in Violett, dann allmälig in Roth und hierauf nach einigen Stunden in Zeisiggrün. Die violette Färbung, die übrigens ziemlich vorübergehend ist, erhält man gleichfalls, wenn man statt Bleihyperoxyd sich einiger anderer Oxydationsmittel bedient, wie Braunstein, doppeltchromsaures Kali, Ferridcyankalium etc. Wasser zerstört die violette Färbung, indem es dieselbe in Roth und dann in Gelb überführt.

Wenn man Strychnin mit einem schwachen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure kocht, der man allmälig Bleihyperoxyd zusetzt, verwandelt es sich in eine in Alkohol und kochendem Wasser wenig, wohl aber in Aether und Alkalien lösliche Substanz, mit denen es Salze zu bilden scheint.

Wenn man das Strychnin mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, so entsteht nach Rousseau [2]) eine eigenthümliche Säure (*Strychninsäure*). Rousseau mengt 3 Th. Strychnin mit einem Theil chlorsauren Kali nebst etwas Wasser und bildet einen Teig daraus; hierauf setzt er einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu und erhitzt das Gemenge. Es entsteht eine sehr lebhafte Reaction. Man löst hierauf die rothe Masse in 8 bis 10 Th. Wasser und kocht einige Minuten. Wenn die Einwirkung nicht vollständig war, scheidet sich beim Erkalten Strychnin oder schwefel-

1) E. Marchand, Journ. de Pharm. [3] IV, 200. — Lefort, Revue scientif. XVI. 355. — Herzog, Archiv d. Pharm. XLIV. 172. — Otto, Journ. f. prakt. Chem. XXXVIII. 511. — Mack, Repert. f. Pharm. [2] XLII. 64. — W. Davy, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVIII. 402.

2) Rousseau, Journ. de Chim. médic. [2] X. 1.

saures Strychnin ab. Man filtrirt die Flüssigkeit und dampft sie bis zur Salzhaut ab. Die neue Säure scheidet sich hierauf in gefärbten Krystallen ab, welche man mit Alkohol abwäscht. In reinem Zustand erscheint sie in dünnen, farblosen Nadeln von bittersaurem Geschmack, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Sie verflüchtigt sich nicht ohne Zersetzung und giebt mit mehreren Basen krystallisirbare Salze[1]).

Das Chlor zeigt auf Strychnin eine Reaction, welche als Entdeckungsmittel für dasselbe benützt werden kann. Sobald eine Blase Chlor in eine selbst sehr verdünnte Strychninlösung kommt, wird die Flüssigkeit sauer und es entsteht eine weisse Wolke, welche sich allmälig in der ganzen Flüssigkeit ausbreitet. Der weisse, unauflösliche Körper, der sich dabei bildet, scheint aus Dreifachchlorstrychnin zu bestehen (§ 2213). Man erhält auch unter diesen Umständen eine gechlorte Basis, löslich in Säuren (§ 2212).

Brom verhält sich so ziemlich ebenso wie Chlor.

Jod greift das Strychnin an und bildet damit eine eigenthümliche Verbindung.

Langsam mit festem Kalihydrat erhitzt, liefert das Strychnin eine rothe Masse, theilweise in kochendem Wasser löslich. Wenn man die alkalische Lösung mit einer Säure sättigt, so entwickelt sich ein fauliger Geruch und es schlagen sich reichliche gelbe Flocken nieder. Diese Flocken scheinen aus einer eigenthümlichen Säure zu bestehen; sie sind unauflöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, auflöslich aber in siedendem Alkohol; die alkoholische Auflösung röthet sich allmälig bei der Berührung mit Luft.

Mit Kalihydrat geschmolzen verkohlt sich das Strychnin unter Bildung einer kleinen Menge Chinoleïn.

Das Strychnin ist äusserst giftig, selbst in kleiner Gabe in den Magen oder das Blut gebracht, bewirkt es Starrkrampf mit rasch folgendem Tode.

---

1) Das strychninsaure Kali fällt nieder, wenn man den Alkohol, der zum Waschen der Säurekrystalle gedient hatte, mit Kali sättigt; es krystallisirt in Prismen aus der wässrigen Auflösung.

Das strychninsaure Kupfer bildet rhomboidische Prismen von grüner Farbe.

Das strychninsaure Eisenoxyd ist eine rothe, zerfliessliche Masse.

Eine Thee- oder Galläpfelinfusion zur rechten Zeit genommen gilt als das beste Gegenmittel für Strychnin, weil die Gerbsäure dieser Substanzen mit dieser Base eine schwer lösliche Verbindung bildet. Man benützt das Strychnin in Indien zur Bereitung der vergifteten Köder zur Vertilgung wilder Thiere. Die Aerzte benützen es mit Erfolg in sehr kleiner Gabe bei Behandlung gewisser Lähmungen und örtlicher Atrophieen.

§ 2211. Die *Salze des Strychnin.* — Die Säuren, selbst die schwachen, lösen das Strychnin leicht und bilden damit Salze, die grossentheils krystallisirbar sind, von sehr bitterem Geschmack.

Die Auflösung dieser Salze wird durch Chlor getrübt und gleichfalls durch Galläpfelaufguss gefällt.

Wenn man Schwefelcyankalium zu einem Strychninsalz setzt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, wenn die Flüssigkeiten nicht allzu verdünnt sind. Ein geringer Ueberschuss von Weinsäure zu der concentrirten Lösung eines Strychninsalzes, hierauf zweifach kohlensaures Alkali[1]) zugetezt, bildet sich sogleich ein pulveriger Niederschlag; wenn die Flüssigkeiten etwas verdünnt sind, setzt sich das Strychnin erst nach einer gewissen Zeit in krystallisirtem Zustand ab.

Eine grosse Zahl von Strychninsalzen wurden von Nicholson und Abel beschrieben.

Das *fluorwasserstoffsaure Strychnin*[2]), $C_{42}H_{22}N_2O_4, 4HF + 4 Aq.$ — Das Strychnin löst sich in der Wärme leicht in mässig verdünnter Fluorwasserstoffsäure; die Auflösung abgedampft setzt beim Erkalten rhomboïdische, concentrisch gruppirte, oft $1^1/_2$ Zoll lange Prismen ab. Man legt das Salz unter eine Glocke neben Aetzkalk, um die überschüssige Säure zu absorbiren. Es ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, noch leichter in siedendem Alkohol; die Lösung zeigt eine saure Reaction. In Aether ist es unlöslich. Die Krystalle verlieren über Schwefelsäure 3 Atome Wasser; das vierte Atom Wasser entwickelt sich bei 100°. Das Salz zersetzt sich bei einer Temperatur, welche 150° übersteigt.

Das *Fluorkieselstrychnin.* — Das Strychnin löst sich leicht in Fluorkieselsäure, bildet aber nur fluorwasserstoffsaures Strychnin, während Kieselsäure frei wird. (Elderhorst.)

---

1) Oppermann, Compt. rend. de l'Acad. XXI. 811.

2) Elderhorst, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV. 77.

Das *chlorwasserstoffsaure Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl + 3 Aq. krystallisirt in sehr platten, in Warzen gruppirten Nadeln, oder Prismen. Es enthält 3 Atome Wasser[1] = 6,79 Proc. (7,33 bis 7,02 Proc., Nich. u. Abel), die es bei 100° verliert, wie auch im Vacuum über Schwefelsäure. Es ist indifferent gegen Pflanzenfarben und leichter in Wasser löslich als das schwefelsaure Strychnin.

Die wässrige Auflösung des chlorwasserstoffsauren Strychnin kehrt die Polarisationsebene des Lichts nach links; $[\alpha]_r = -28°$ 18. (Bouchardat.)

Das *chlorplatinsaure Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl, $PtCl_2$. — Platinchlorid bewirkt in der Auflösung des chlorwasserstoffsauren Strychnin einen hellgelben Niederschlag, fast unauflöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in schwachem, kochendem Alkohol. Der Niederschlag enthält:

	Liebig.		*Gerhardt.*		*Nicholson u. Abel.*		Berechnet.
Kohlenstoff	„	„	47,43	47,34	46,64	46,72	46,65
Wasserstoff	„	„	4,56	4,50	4,51	4,38	4,26
Platin	17,17	18,1	17,85	„	18,09	18,25	18,26.

Das *chlorpalladiumsaure Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl, PdCl bildet braune Flocken, welche man erhält, wenn man Chlorpalladium zu einer Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Strychnin setzt. Es ist auflöslich in Wasser und Alkohol; es krystallisirt beim Erkalten einer siedenden Auflösung in dunkelbraunen Nadeln. Es lässt sich bei 100° trocknen, ohne sich zu zersetzen.

Das *chlorgoldsaure Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl, $AuCl_3$ ist ein hellgelber, voluminöser Niederschlag, welcher entsteht durch Zusatz von Goldchlorid zu chlorwasserstoffsaurem Strychnin. Man reinigt es durch rasches Auswaschen mit kaltem Wasser und Krystallisation aus Alkohol, welcher es in hellorangegelben Krystallen abscheidet. Siedendes Wasser zersetzt es unter Abscheidung von metallischem Gold.

Das *chlorquecksilbersaure Strychnin*. Quecksilberchlorid verbindet sich mit Strychnin, chlorwasserstoffsaurem und schwefelsaurem Strychnin.

---

1) Ich erhielt einmal Nadeln mit 4,84 Proc. = 2 Atome Krystallwasser, die sich erst bei 130° entwickelten.

α. $C_{42}H_{22}N_2O_4$, 2 HgCl. Wenn man überschüssiges Quecksilberchlorid zu einer Auflösung von Chinin in schwachem Alkohol setzt, entsteht sogleich ein weisser, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

β. $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl, 2 HgCl erhält man durch Auflösung der vorhergehenden Verbindung in Salzsäure oder durch Zusatz von Quecksilberchlorid zu einer Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Strychnin. Es ist wenig in Wasser auflöslich, leicht aber in Alkohol und krystallisirt beim Erkalten der siedenden Auflösung.

γ. 2 $C_{42}H_{22}N_2O_4$, S_2O_6, 2 HO, 4 HgCl, eine verworren krystallisirte Masse, welche man erhält, wenn man die Verbindung α in Schwefelsäure auflöst.

Das *chlorsaure Strychnin* erhält man durch Sättigung des Strychnin mit verdünnter Chlorsäure. Die Auflösung färbt sich beim Erhitzen und das Salz krystallisirt in dünnen kurzen Prismen; wenn sie concentrirt ist, gesteht sie beim Erkalten in Wasser.

Das *überchlorsaure Strychnin*[1]), $C_{42}H_{22}N_2O_4$, $ClHO_8$ + 2 Aq., kleine, glänzende Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser, weit leichter in Alkohol. Das an der Luft getrocknete Salz verliert bei 170° 3,8 Proc. Wasser.

Das *bromwasserstoffsaure Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HBr ist ein krystallisirtes, in Wasser lösliches Salz, welches man durch Auflösen von Strychnin in Bromwasserstoffsäure erhält. Es verliert im Vacuum sein Krystallwasser.

Das *jodwasserstoffsaure Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HI erhält man in prismatischen Nadeln, wenn man Strychnin in der Wärme in verdünnter Jodwasserstoffsäure auflöst. Man muss den Ueberschuss der Säure schnell durch Waschen beseitigen, um die Bildung von secundären Producten zu vermeiden. Es ist eines der am wenigsten in Wasser löslichen Salze; in Alkohol ist es weit leichter löslich; seine Auflösung röthet Lackmus nicht.

Das *jodsaure Strychnin*. — Man erhitzt eine Auflösung von Jodsäure mit Strychnin mässig. Die Flüssigkeit färbt sich weinroth; diese Auflösung concentrirt, filtrirt und an einen trocknen Ort gestellt, giebt lange, durchsichtige Nadeln, zu Bündeln vereinigt und oberflächlich rosenroth gefärbt. Man entfärbt sie, indem man sie

1) Bödecker j., Ann. der Chem. u. Pharm. LXXI. 62.

auf einem Filter mit kaltem Wasser wäscht. Die Krystalle sind sehr leicht löslich in Wasser und zersetzen sich plötzlich in der Wärme.

Wenn man Jodsäure zu einer Auflösung von jodwasserstoffsaurem Strychnin setzt, so entsteht ein brauner Niederschlag von Jodstrychnin und freiem Jod. Dieselbe Reaction beobachtet man bei Zusatz einer freien Säure zu einem Gemenge von Jodstrychnin und jodwasserstoffsaurem Strychnin (Pelletier).

Ueberjodsaures Strychnin [1]). — Wenn man Strychnin unmittelbar mit Ueberjodsäure behandelt, oder vorher in Alkohol auflöst, so liefert es im Vacuum voluminöse Krystalle. Diese sind sechsseitige Prismen, mit vierseitigen Pyramiden zugespitzt; sie sind ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sie zersetzen sich durch Erhitzen ohne Explosion.

Das *schwefelwasserstoffsaure Strychnin*. — Wenn man Schwefelwasserstoff zu Strychnin leitet, welches in Wasser zertheilt ist, so erhält man eine sehr bittere Auflösung, welche beim Abdampfen alle ihre Säure verliert, unter Zurücklassung von reinem Strychnin.

Schwefelsaures Strychnin. — Man kennt mehrere derselben:

α. Das *Neutralsalz*, $2 C_{42} H_{22} N_2 O_4, S_2 O_6, 2 HO + 14 Aq$. erhält man in kleinen rectangulären Prismen, in weniger als 10 Th. kaltem Wasser löslich, leichter löslich in der Wärme und äusserst bitter. Es enthält 14 Atome Wasser = 14,1 Proc. (13,08 Proc., Regnault), die es beim Trocknen in der Wärme oder im Vacuum verliert, es schmilzt zuerst in seinem Krystallwasser, dann wird es nach Austreiben desselben wieder fest.

Die wässrige Auflösung des schwefelsauren Strychnin lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach links ab; $[\alpha]_r = -25^0,58$ (Bouchardat).

β. Das *saure schwefelsaure Strychnin*, $C_{42} H_{22} N_2 O_4, S_2 O_6, 2 HO$ entsteht, wenn man verdünnte Schwefelsäure zum vorhergehenden Salz setzt. Es krystallisirt in langen, dünnen Nadeln von stark saurer Reaction.

γ. Wenn man das Strychnin mit schwefelsaurem Kupfer kocht, so fällt es einen Theil des Kupferoxyds und es entsteht ein Salz, welches sich beim Verdunsten in langen grünen Nadeln abscheidet.

1) Langlois, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXIV. 277.

Sie bestehen wahrscheinlich aus einem Doppelsalz von schwefelsaurem Strychnin und schwefelsaurem Kupfer.

Das *chromsaure Strychnin*, $2 C_{42} H_{22} N_2 O_4, 2 Cr_2 O_3, 2 HO$ ist ein bräunlichgelber Niederschlag, den man erhält, wenn man eine Auflösung von neutralem chromsaurem Kali zu chlorwasserstoffsaurem Strychnin setzt; es löst sich in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in schönen orangegelben Nadeln ab, wenig löslich in Wasser und Alkohol, indifferent gegen Reagenzpapier.

Es giebt auch ein *zweifach chromsaures Strychnin*.

Das *salpetersaure Strychnin*, $C_{42} H_{22} N_2 O_4, NHO_6$ erhält man, indem man verdünnte Salpetersäure mit Strychnin sättigt. Es krystallisirt in Nadeln, die in Bündel vereinigt sind. Es ist weit leichter in heissem, als in kaltem Wasser löslich; Alkohol löst es sehr wenig, Aether löst es gar nicht. Einige Grade über 100° erhitzt, wird es gelb, bläht sich auf und explodirt schwach mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

Die wässrige Auflösung des salpetersauren Strychnin lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach links; $[\alpha]_r = -29°, 25$ (Bouchardat).

Wenn man das Strychnin mit concentrirter Salpetersäure behandelt, färbt sich die Auflösung in der Wärme gelb und giebt ein salpetersaures Nitrostrychnin [1]) (Nicholson u. Abel).

Das *salpetersaure Strychninsilber*, $C_{42} H_{22} N_2 O_4, NO_6 Ag$ ist ein krystallinischer Niederschlag, den man erhält, wenn man alkoholische Auflösungen von Strychnin und salpetersaurem Silber mischt (Regnault).

Das *phosphorsaure Strychnin* [2]). Man kennt deren zwei.

α. $C_{42} H_{22} N_2 O_4, PO_8 H_3 + 4 Aq$. Dieses Salz erhält man leicht, indem man eine mässig verdünnte Strychninlösung mit dreibasischer Phosphorsäure bei gelinder Wärme erhitzt. Es setzt sich beim Erkalten in langen, strahligen Nadeln ab, an den Enden abgestumpft und oft $^1/_2$ Zoll lang, selbst wenn man mit sehr kleinen Mengen arbeitet. Die Krystalle röthen Lackmus und theilen die

---

1) Vgl. auch S. 158.

2) Andersen, The Quart. Journ. of the Chem. Soc., No. 1, Aug. 1848 S. 55 und Ann. der Chem. u. Pharm. LXVI. 58.

ausserordentliche Bitterkeit mit allen Strychninsalzen. Sie lösen sich in ihrem fünf- oder sechsfachen Gewichte kaltem Wasser und noch leichter in der Wärme. Sie entwickeln bei 126° 7,95 Proc. = 4 Atome Wasser.

β. $2\,C_{42}\,H_{22}\,N_2\,O_4,\ PO_8\,H_3 + 18\,Aq$. Wenn man eine Auflösung des vorigen Salzes mit Strychnin in feinem Pulver digerirt, so entsteht ein Salz mit 2 Atomen Strychnin, welches beim Erkalten der Auflösung krystallisirt. Um es jedoch rein zu erhalten, ist eine ziemlich lange Digestion nothwendig und man muss das Product zwei- oder dreimal umkrystallisiren; das neue Salz scheidet sich, weil es schwerer löslich als das vorhergehende ist, zuerst in rectangulären, ziemlich voluminösen, sehr dünnen, irisirenden Tafeln ab.

Das *croconsaure Strychnin* bildet gelbe Krystalle.

Das *kohlensaure Strychnin* entsteht, wie man angiebt, wenn man ein anderes Strychninsalz durch kohlensaures Alkali niederschlägt. Es bildet weisse Flocken, welche sich in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser auflösen und eine Flüssigkeit bilden, die an der Luft krystallinische Körner bildet.

Oxalsaures Strychnin. — Man kennt deren zwei:

α. Das *Neutralsalz*, $2\,C_{42}\,H_{22}\,N_2\,O_4,\ C_4\,O_6,\ 2\,HO$ ist sehr leicht löslich in Wasser, indifferent gegen Reagenzpapier und wird erhalten, wenn man Oxalsäure mit Strychnin sättigt.

β. Das *saure oxalsaure Strychnin*, $C_{42}\,H_{22}\,N_2\,O_4,\ C_4\,O_6,\ 2\,HO$ ist ein sauer reagirendes, krystallisirbares Salz, welches durch Zusatz von überschüssiger Oxalsäure zum vorigen entsteht.

Das *cyanwasserstoffsaure Strychnin.* — Das Strychnin löst sich leicht in wässriger Cyanwasserstoffsäure, aber sämmtliche Säure entweicht beim Abdampfen der Auflösung.

Die *Cyaneisenverbindungen des Strychnin*[1]. Es sind drei Verbindungen des Strychnin mit Cyaneisen und Cyanwasserstoffsäure bekannt.

α. $4\,C_{42}\,H_{22}\,N_2\,O_4,\ 4\,Cy\,H,\ 2\,Cy\,Fe + 16\,Aq$. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der des gelben Ferrocyankalium. Man erhält es, wenn man kalt gesättigte Auflösungen von Ferrocyankalium und einem Strychninsalz mischt; es entsteht sogleich

1) Brandis, Ann. der Chem. u. Pharm. LXVI. 257.

ein reichlicher Niederschlag aus fast farblosen Nadeln. Es ist bei diesem Verfahren wichtig, dass das Strychninsalz keine freie Säure enthalte; denn diese könnte das Salz zum Theil zersetzen.

Wenn man verdünntere Auflösungen anwendet, kann man das ferrocyanwasserstoffsaure Strychnin in Krystallen von einem halben oder selbst einem ganzen Zoll Länge erhalten. Es sind rectanguläre Prismen mit schiefer Endfläche von sehr hell gelber Farbe. In der Kälte ist dieses Salz sehr wenig löslich in Wasser; Alkohol löst es auf; in der Wärme lösen es beide leichter auf. Es ist sehr hygroskopisch.

Gegen 100° verliert dieses nur einen Theil seines Wassers, d. h. 6,12 Proc. = 12 Aq. nach der obigen Formel.

Es giebt mit den Eisen-, Blei- und Kupfersalzen die charakteristischen Reactionen der Ferrocyansalze.

Wenn man es in warmem Wasser auflöst oder seine kalt gesättigte Lösung zum Kochen erhitzt, so nimmt die Flüssigkeit eine dunkle Farbe an und freies Strychnin nebst Krystallen von ferrocyanwasserstoffsaurem Strychnin scheiden sich ab (Salz γ).

β. $C_{42}H_{22}N_2O_4, 2CyH, 2CyFe + 5Aq$. Wenn man eine alkoholische Auflösung von Strychnin mit einer alkoholischen Auflösung von Ferrocyanwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, so entsteht ein weisser, pulveriger, nicht krystallinischer Niederschlag. Dieses Salz ist sehr hygrometrisch, fast unlöslich in Wasser und Alkohol, aber es besitzt demungeachtet eine stark saure Reaction. Es verliert bei 100° 2 Atome = 3,22 Proc. Wasser. Es entsteht auch durch Zusammentreffen des Salzes γ mit Ferrocyanwasserstoffsäure.

Wenn man diese weisse Substanz in schwache Kalilauge trägt bis zur Neutralisation, so verwandelt sie sich in eine flockige, gleichfalls weisse Substanz, die auch unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallisation zeigt. Auf einem Filter gesammelt, bläut sie sich bald bei Zutritt der Luft. Wenn man hierauf dieses Product mit Alkohol behandelt, findet man es bestehend aus blauen amorphen Massen und farblosen Nadeln, die alle Eigenschaften des Salzes α haben; die filtrirte Flüssigkeit giebt mit Alkohol einen Niederschlag von Ferrocyankalium und die Auflösung scheidet beim Abdampfen Krystalle vom Salze γ ab, gemengt mit freiem Strychnin. Die Wir-

kung ist schneller, wenn man das Kali in der Wärme wirken lässt, aber man erhält dieselben Producte.

γ. $3 C_{42} H_{22} N_2 O_4, 3 Cy H, 3 Cy fe + 12 Aq$. Dieses Salz, dessen Zusammensetzung der des rothen Ferridcyankalium entspricht, entsteht, wenn man das letztere mit einem Strychninsalz zusammenbringt. Man kann ohne Nachtheil beim Sieden gesättigte Auflösungen anwenden. Man erhält es auch durch Kochen von Berlinerblau mit Strychnin. Die Krystalle des Salzes sind im Allgemeinen klein und zeichnen sich aus durch ihre schöne Goldfarbe und lebhaften Glanz. Sie zeigen übrigens viel Analogie mit dem Salze *α* rücksichtlich der Löslichkeit und der hygroskopischen Eigenschaften.

Ueber 136° zersetzt sich das Salz; bei 180 oder 200 wird es ganz schwarz. Durch verlängertes Kochen zersetzt sich seine Auflösung zum Theil unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure, während zugleich Eisenoxyd und Strychnin niederfällt.

Mit den Eisenoxydulsalzen giebt die Auflösung des ferridcyanwasserstoffsauren Strychnin gewöhnliches Berlinerblau; mit den Eisenoxydsalzen scheint es sich jedoch anders zu verhalten wie Ferridcyankalium, es bildet mit denselben sogleich eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit Flocken von Berlinerblau absetzt.

Kali und Ammoniak zersetzen die Auflösung des ferridcyanwasserstoffsauren Strychnins, indem sie Strychnin in Freiheit setzen.

Cyanquecksilbersaure Strychninsalze. — Man kennt eine Verbindung von Strychnin und Cyanquecksilber, so wie auch zwei andere Verbindungen, welche dieselben Elemente plus Chlorwasserstoffsäure enthalten.

α. $C_{42} H_{22} N_2 O_4, Cy Hg$. Man erhält es als weissen Niederschlag, wenn man eine Auflösung von Strychnin in schwachem Alkohol mit überschüssigem Cyanquecksilber mischt. Es krystallisirt in kleinen Prismen, leichter in Alkohol und Wasser auflöslich als das entsprechende chlorquecksilbersaure Salz, unauflöslich in Aether.

β. $C_{42} H_{22} NO_4, H Cy, H Cl$. Man erhält es [1]), wenn man stark verdünnte, wässrige, siedende Auflösungen von neutralem, chlor-

---

1) Nicholson u. Abel a. a. O. — Kohl u. Swoboda, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIII. 339.

wasserstoffsaurem Strychnin und Cyanquecksilber mischt. Allmälig scheiden sich farblose, schwer in kaltem, leicht aber in siedendem Wasser und Alkohol lösliche Krystalle ab.

γ. $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl, 4 Cy Hg. Es bildet rectanguläre, perlmutterglänzende Tafeln [1]), bisweilen abgeplattete Prismen, welche sich beim Erkalten eines Gemenges einer kochenden Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Strychnin und von Cyanquecksilber absetzen. Näheres über die Darstellung des Salzes ist nicht bekannt.

Das *schwefelcyanwasserstoffsaure Strychnin* [2]), $C_{42}H_{22}N_2O_4$, Cy H S_2 erhält man, wenn man eine alkoholische Auflösung von Strychnin durch eine mässig concentrirte Auflösung von Schwefelcyanwasserstoffsäure sättigt. Man kann auch ganz einfach ein Strychninsalz mit einer Auflösung von Schwefelcyankalium mischen. Das schwefelcyanwasserstoffsaure Strychnin setzt sich dann in krystallinischem Zustand ab, besonders beim Umschütteln. Es krystallisirt leicht in wasserfreien Nadeln, die ziemlich wenig in kaltem Wasser auflöslich sind.

Das *oxalursaure Strychnin* konnte noch nicht erhalten werden. Wenn man Strychnin mit einer Auflösung von Parabansäure kocht, so scheidet die filtrirte Flüssigkeit nichts als Krystalle von oxalsaurem Strychnin ab (Elderhorst).

Das *essigsaure Strychnin* ist ein leicht lösliches Salz, welches nur bei überschüssiger Säure krystallisirt.

Die *weinsauren Salze des Strychnin* [3]) erhält man leicht, wenn man in reinem Wasser Weinsäure und Strychnin in stöchiometrischem Verhältnisse warm auflöst. Beim Erkalten erhält man schöne Krystallisationen.

α. Das saure Salz, $2\,C_{42}H_{22}N_2O_4$, $C_8H_6O_{12}$ + n Aq. Das rechtsdrehende Salz verliert bei 100° 14,3 Proc. Wasser (Pasteur; 130° 7,58 Proc., Arppe); bei 190° fängt es an, sich zu färben. Das linksdrehende Salz verliert bei 100° 7,8 Proc. Wasser, es färbt sich kaum bei 200°.

---

1) Brandis, Ann. der Chem. u. Pharm. LXVI. 268.

2) Dollfus, ebenda LXV. 221. — Nicholson u. Abel, a. a. O.

3) Pasteur, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXVIII. 475. — Nicholson u. Abel, a. a. O. — Arppe, Journ. f. prakt. Chem. LIII. 331.

β. Das *neutrale weinsaure Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_8$, $C_8H_6O_{12}$ + 6 Aq. Das rechts und das links drehende Salz haben dieselbe Zusammensetzung; sie verlieren beide bei 100° sämmtliches Krystallwasser (10,3 Proc.), allein es wird in beiden Salzen mit ungleicher Stärke zurückgehalten, denn das links drehende Salz lässt es bei 100° weit rascher entweichen, als das rechts drehende. Ausserdem, wenn man absoluten Alkohol auf das links drehende Salz giesst, fängt das Salz an, sich in sehr merklicher Menge aufzulösen, alsdann wird es trüb, verwittert und löst sich nicht mehr. Das rechtsdrehende Salz dagegen löst sich in absolutem Alkohol nicht, und behält darin seine volle Klarheit. Die Krystallform beider Salze ist gleichfalls verschieden.

Das *hippursaure Strychnin*. Eine concentrirte Auflösung von Hippursäure krystallisirt nicht, nachdem sie beim Sieden mit Strychnin gesättigt worden ist; die Flüssigkeit wird durch Abdampfen syrupartig und krystallisirt erst nach einigen Monaten in Warzen (Elderhorst).

Das *mellithsaure Strychnin* setzt sich als weisser, krystallinischer Niederschlag ab, wenn man die alkoholischen Auflösungen von Strychnin und Mellithsäure mischt. Alkohol löst es nicht auf, kaltes Wasser löst ungefähr $^1/_{1500}$; kochendes löst $^1/_{650}$ und scheidet es beim Erkalten in seidenglänzenden Prismen ab, die in Büschel gruppirt sind. Es zersetzt sich bei 170° und ergab bei der Analyse 20,27 bis 20,5 Th. Mellithsäure.

Das *gallusgerbsaure Strychnin* ist ein weisser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Gechlorte und gebromte Derivate des Strychnin.

§ 2212. Das *Chlorstrychnin*[2]), $C_{42}H_{21}ClN_2O_4$. — Wenn man einen Strom Chlor in eine heisse Strychninauflösung leitet, so färbt sie sich rosenroth und scheidet nach einiger Zeit eine harzige Substanz ab. Man filtrirt dieselbe ab. Die Auflösung enthält Chlorstrychnin und eine kleine Menge einer fremden Substanz. Man setzt tropfenweise verdünntes Ammoniak zu, schüttelt um und filtrirt, wenn sich ein schwacher bleibender Niederschlag gebildet hat, den

1) Karmrodt, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXI. 170.

2) Laurent (1848), Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXIV. 313.

man beseitigt. Man setzt sodann Ammoniak zu, welches einen weissen Niederschlag von Chlorstrychnin giebt.

Das *schwefelsaure Chlorstrychnin*, $2 C_{42} H_{21} Cl N_2 O_4, S_2 O_6, 2 HO + 14$ Aq. ist ein krystallinisches Salz, welches man erhält, wenn man Chlorstrychnin mit Schwefelsäure neutralisirt und durch Abdampfen concentrirt. Es ist so giftig wie das schwefelsaure Strychnin. Es enthält:

	Laurent.	Berechnet.
Chlor	7,3	7,3
Schwefelsäurehydrat	9,8	10,2
Krystallwasser . .	13,0	13,1.

§ 2213. Das *Dreifachchlorstrychnin* [1]), $C_{42} H_{19} Cl_3 N_2 O_4$ (?) entsteht, wenn man Chlor in eine sehr verdünnte Auflösung eines Strychninsalzes leitet. Sobald die ersten Blasen des Gases ankommen; wird die Flüssigkeit sauer, es entstehen weisse Häutchen, unlöslich in Wasser. Man wäscht sie mit heissem Wasser und krystallisirt sie in Aether.

Bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Auflösung scheidet sich das Trichlorstrychnin in weissen glänzenden Blättchen ab, ist äusserst bitter, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, der es in mikroskopischen Nadeln absetzt.

Es ergab bei der Analyse:

	Pelletier.	Berechnet.
Kohlenstoff	50,16	57,57
Wasserstoff	4,74	4,84
Chlor . .	24,50	24,34
Stickstoff	5,19	6,40
Sauerstoff	,,	7,35
		100,00.

Der berechnete Kohlenstoff entfernt sich beträchtlich von der von Pelletier erhaltenen Zahl, da indessen die übrigen Verhältnisse ziemlich mit der Rechnung übereinstimmen, so glaube ich, dass Pelletier den Kohlenstoff zu gering fand in Folge einer unvollständigen Verbrennung.

---

1) Pelletier (1838), Journ. de Pharm. April 1838 und Ann. der Chem. u. Pharm. XXIX. 49.

Das Dreifachchlorstrychnin schmilzt beim Erhitzen nicht; es schwärzt und verkohlt sich bei 150° unter Entwicklung chlorwasserstoffsaurer Dämpfe.

Es sättigt die Säuren nicht und scheint sich damit nicht zu verbinden, doch vermehren sie seine Löslichkeit.

§ 2214. Das *Bromstrychnin* [1]). — Eine concentrirte Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Strychnin, mit Brom behandelt, giebt zwei Producte, das eine harzige schlägt sich nieder, das andere bleibt in der Auflösung. Wenn man Ammoniak zu letzterer setzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich in Alkohol auflöst und in Nadeln daraus krystallisirt. Dieser Niederschlag verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure unter Bildung eines Salzes, welches in Alkohol auflöslich, in seidenglänzenden Warzen krystallisirt.

Gejodete Derivate des Strychnin.

§ 2215. Das *Jodstrychnin* [2]) oder Strychninjodür, $4 C_{42} H_{22} N_2 O_4, 3 I_2$. — Wenn man Strychnin mit der Hälfte seines Gewichtes Jod zusammenreibt, so nimmt es eine bräunliche Farbe an und verwandelt sich in ein Gemenge von Jodstrychnin und jodwasserstoffsaures Strychnin. Man fährt einige Zeit mit dem Reiben fort, nachdem man etwas Wasser zu dem Gemenge gesetzt hat; man behandelt dasselbe hierauf mit siedendem Alkohol, welcher das jodwasserstoffsaure Salz auflöst und einen braunen Rückstand von Jodstrychnin lässt.

Wenn man Jodsäure zu einer Auflösung von jodwasserstoffsaurem Strychnin setzt, so entsteht ein brauner Niederschlag von Jodstrychnin und freiem Jod. Um beide zu trennen, macerirt man den Niederschlag in einer Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali, welche das Jod auflöst und das Jodstrychnin in unlöslichem Zustande zurücklässt.

Das Jodstrychnin scheidet sich beim Erkalten in orangegelben, glimmerartigen Blättchen von dem Aussehen des Musivgoldes ab. Es ist unauflöslich in kaltem Wasser und äusserst wenig in siedendem, ebenso wenig in Aether; sein bestes Lösungsmittel ist siedender

1) Laurent, a. a. O.

2) Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. 164. — Regnault, Ann. der Chem. u. Pharm. XXIX. 61.

Alkohol von 36° Baumé. Sein Geschmack, anfangs wenig bemerkbar, ist bitter und etwas weniges zusammenziehend. Es ist unschmelzbar beim Siedepunkt des Wassers und bei jeder andern Temperatur unter derjenigen, wo es der Zersetzung unterliegt. Auf Platinblech erhitzt, erweicht es, bläht sich auf, lässt Jod entweichen und verkohlt sich.

Es enthält:

	Pelletier.		*Regnault.*		Berechnet.
Kohlenstoff	49,5	,,	48,03	47,46	48,18
Wasserstoff	,,	,,	4,53	4,54	4,20
Jod . .	35,5	34,5	,,	,,	36,13.

Verdünnte Säuren wirken in der Kälte nicht auf Jodstrychnin. Durch lange fortgesetztes Kochen machen sie Jod frei und sättigen sich mit Strychnin, welches man durch Ammoniak fällen kann.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure wirkt nur in der Wärme. Concentrirte Salpetersäure scheidet Jod ab, selbst in der Kälte unter Veränderung der organischen Substanz; concentrirte Schwefelsäure hat dieselbe Wirkung, aber mit geringerer Heftigkeit.

Das Ammoniak greift es weder kalt, noch warm an. Kali und Natron zersetzen es unter Mitwirkung von Wärme; etwas Strychnin wird in Freiheit gesetzt und man findet in der Flüssigkeit Jodkalium oder Jodnatrium.

Salpetersaures Silber greift es sogleich an; Jodsilber wird gefällt, während die filtrirte Flüssigkeit salpetersaures Strychnin absetzt.

Das Brucin und seine Verbindungen.

§ 2216. Das *Brucin* [1]), Caniramin oder Vomicin, C_{46} H_{26} N_2 O_8 + 8 Aq. begleitet das Strychnin in den Krähenaugen und Ignatiusbohnen. Man kann es aus der Mutterlauge ausziehen, welche man bei der Darstellung des Strychnin nach den oben angegebenen Vorschriften erhält; die Krähenaugen enthalten selbst weniger

1) Pelletier u. Caventou (1819), Ann. de Chim. et de Phys. XII. 118; XXVI. 53. — Pelletier u. Dumas, ebenda XXIV. 176. — Couerbe, Journ. de Pharm. XI. 495. — Liebig, Ann. de Chim. et de Phys. XLVII. 172. Ann. der Chem. u. Pharm. XXVI. 50. — Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII. 113.

Strychnin als Brucin. Da es das löslichere ist, so hat man es in den wässrigen oder alkoholischen Flüssigkeiten zu suchen, welche dazu gedient haben, den Kalk- oder Magnesianiederschlag des Brechnussauszuges zu waschen.

Um das Brucin zu reinigen, concentrirt Coriol diese Waschflüssigkeiten zur Syrupconsistenz und setzt kalte verdünnte Schwefelsäure zu bis er den Sättigungspunkt wenig überschreitet. Das Gemenge einige Tage sich selbst überlassen, gesteht zur krystallinischen Masse von schwefelsaurem Strychnin. Man presst die Krystalle aus, löst sie in siedendem Wasser auf und entfärbt die Auflösung durch Thierkohle. Das Brucin wird hierauf durch Ammoniak abgeschieden.

Pelletier und Caventou ziehen das Brucin aus der falschen Angustura[1]), die reicher daran ist als die Krähenaugen und scheint kein Strychnin zu enthalten. Sie pulverisiren die Rinde, behandeln sie mit Aether, um das Fett auszuziehen, hierauf unterwerfen sie dieselbe der Einwirkung von starkem Alkohol. Man destillirt die alkoholischen Auszüge im Wasserbad, löst den Rückstand in Wasser auf und fällt den Farbstoff durch basisch essigsaures Blei; der Ueberschuss des Bleies wird durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas beseitigt. Die Flüssigkeit, welche das Brucin in Auflösung hat, wird filtrirt, mit Magnesia gekocht, abermals filtrirt und durch Abdampfen concentrirt. Man erhält so das Brucin als körnige, gewöhnlich gefärbte Masse. Man sättigt mit Oxalsäure und wäscht das oxalsaure Brucin durch auf 0° abgekühlten absoluten Alkohol; dieser löst die fremden Substanzen und entfärbt so das oxalsaure Brucin. Dieses Salz wird wieder in Wasser gelöst und durch Kalk oder Magnesia zersetzt, welche das Brucin in Freiheit setzen. Hierauf wird es in Alkohol gelöst, aus welchem man es durch langsame Verdunstung in krystallisirtem Zustand erhält.

Nach Thenard[2]) kann man das Brucin vortheilhaft aus der falschen Angusturarinde ziehen, wenn man diese Rinde mit siedendem Wasser behandelt und sogleich Oxalsäure zur wässrigen Abkochung

---

1) Man glaubte lange, die falsche Angusturarinde sei von der Brucea antidysenterica oder ferruginea, beobachtet von Brucé in Abyssinien; daher der Name *Brucin*, den man der Base dieser Rinde gegeben.

2) Thenard, Traité de Chimie, 6te Ausg. IV. 281.

setzt. Concentrirt man hierauf die Flüssigkeit durch Abdampfen, so erhält man oxalsaures Brucin, welches man, wie oben angegeben, durch absoluten, auf 0° abgekühlten Alkohol reinigt.

§ 2217. Das Brucin krystallisirt durch langsames Verdunsten seiner Auflösung in wässrigem Alkohol in der Form von schiefen rhomboidischen, oft ziemlich grossen Prismen, zuweilen sind die Krystalle in einer Weise zusammengehäuft, dass sie das Ansehen von Schwämmen darbieten. Durch stürmische Krystallisation einer Auflösung in siedendem Wasser erhält man blättrige Massen, perlmutterglänzend, vom Aussehen der Borsäure. Die Krystalle enthalten 8 Atome = 15,45 Proc. Wasser; sie verwittern schnell an trockner Luft und schmelzen in ihrem Krystallwasser einige Grade über dem Siedepunkt des Wassers; die geschmolzene Masse hat das Ansehen des Wachses. Sie erfordern zur Auflösung ungefähr 500 Th. siedendes und 850 Th. kaltes Wasser; sie sind sehr leicht in Alkohol auflöslich, schwer auflöslich in ätherischen, unauflöslich in fetten Oelen und Aether. Ihre alkoholische Auflösung lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach links; $[\alpha]_r$ = — 61° 27; die Säuren schwächen diese Ablenkung (Bouchardat).

Getrocknet enthält das Brucin:

	Liebig.		*Regnault.*				*Ettling* [1]).
Kohlenstoff	69,81	69,90	70,06	69,87	69,35	69,11	69,98
Wasserstoff	6,66	6,66	6,67	6,88	6,62	6,65	6,75
Stickstoff	5,07	,,	7,05	7,09	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Krystallwasser, entwickelt bei 120° u. 130°	16,08	,,	15,55	15,36	,,	,,	,,

	Varrentrapp u. Will.	Berechnet.
Kohlenstoff	,,	70,05
Wasserstoff	,,	6,60
Stickstoff	7,24	7,05
Sauerstoff	,,	16,30
		100,00.
Krystallwasser, entwickelt bei 120° u. 130°	14,60	

1) Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. XXVI. 56.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Strychnin anfangs rosenroth, dann gelb und grünlichgelb.

Concentrirte Salpetersäure bewirkt mit dem Brucin eine charakteristische Reaction: schon in der Kälte färbt sie es dunkelroth unter Bildung einer eigenthümlichen Nitroverbindung und unter Entwicklung eines Gases, welches die Eigenschaften von salpetrigsaurem Methyl (s. § 2221) zeigt. Die rothe Färbung geht in ein schönes Violett über, wenn man dem Gemenge etwas Zinnchlorür zusetzt.

Wenn man das Brucin mit einem Gemenge von verdünnter Salpetersäure und Braunstein destillirt [1], so gehen entzündbare Dämpfe, Ameisensäure und eine aromatische, mit blauer Flamme brennende Flüssigkeit über. Letzteres Product scheint Methylhydrat (*Holzgeist*) zu sein; man erhält es auch mit Quecksilberoxyd, sowie mit einem Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Mit letzterem Gemenge entsteht zugleich viel Kohlensäure und Ameisensäure.

Mit Bleihyperoxyd und schwachem Ueberschuss von Schwefelsäure gekocht, liefert die Auflösung des Strychnin eine braune oder rothe Masse.

Chlor trübt die Auflösung des Brucin nicht sogleich, färbt sie aber gelb und endlich roth; letztere Färbung verblasst allmälig, während zugleich einige gelbliche unkrystallisirbare Flocken niederfallen.

Brom in alkoholischer Auflösung greift das Brucin rasch an, indem es dasselbe violett färbt. Mit einer verdünnten Lösung von Brom und schwefelsaurem Brucin erhält man eine harzige Substanz und Brombrucin (§ 2219).

Jod giebt mit Brucin zwei eigenthümliche Verbindungen (§ 2220).

Das Brucin ist giftig und wirkt auf den thierischen Organismus wie Strychnin, aber weit minder energisch.

§ 2218. Die *Salze des Brucin* haben einen bitteren Geschmack und sind grösstentheils krystallisirbar. Sie färben sich durch concentrirte Salpetersäure roth.

Sie werden nicht nur durch die Mineralalkalien, sondern auch durch Morphin und Strychnin zersetzt, welche daraus Brucin niederschlagen.

---

[1] Baumert u. Merck, Ann. der Chem. u. Pharm. LXX. 337.

Mit Wasser verdünnt und mit einem schwachen Ueberschuss von Weinsäure versetzt, trüben sie sich bei Zusatz von zweifach kohlensauren Alkalien nicht[1]).

Das *fluorwasserstoffsaure Brucin*[2]). — Die Auflösung des Brucin in warmer, mässig verdünnter Fluorwasserstoffsäure setzt beim Erkalten kleine farblose Prismen ab. Es ist ziemlich auflöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, kaum löslich in kaltem Alkohol. Es verliert bei 100° 3,34 Proc. Wasser.

Das *chlorwasserstoffsaure Brucin*, $C_{46}\ H_{26}\ N_2\ O_8$, HCl (bei 140°). — Wenn man das Brucin in der Wärme in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöst, so erhält man beim Erkalten kleine krystallinische Warzen. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Das *chlorplatinsaure Brucin*, $C_{46}\ H_{26}\ N_2\ O_8$, HCl, $PtCl_2$ (bei 100°) erhält man als schön gelben Niederschlag, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Brucin mit Platinchlorid versetzt.

Es enthält:

	Varrentrapp u. Will.				Berechnet.
Platin	16,46	16,59	16,52	16,50	16,48.

Das *chlorquecksilbersaure Brucin*, $C_{46}\ H_{26}\ N_2\ O_8$, HCl, 2HgCl erhält man[3]), wenn man chlorwasserstoffsaures Brucin in Alkohol auflöst und eine concentrirte alkoholische Auflösung von Quecksilberchlorid zusetzt. Es entsteht ein krystallinisches Magma, welches man langsam mit etwas Alkohol und concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhitzt; die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten lange Nadeln ab, welche man zuerst mit vielem Wasser und dann mit starkem Alkohol wäscht.

Chlorsaures Brucin. — Wenn man verdünnte Chlorsäure mit Brucin erhitzt, so färbt sie sich roth. Die Flüssigkeit krystallisirt in durchsichtigen rhombischen, etwas gefärbten Tafeln; durch eine zweite Krystallisation erhält man sie farblos. Bei höherer Temperatur zersetzen sie sich plötzlich.

Ueberchlorsaures Brucin[4]). — Wenn man verdünnte Ueberchlorsäure mit Brucin sättigt, so erhält man kleine Prismen, wenig

---

1) Oppermann, Compt. rend. de l'Acad. XXI. 811.
2) Elderhorst, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV. 79.
3) Hinterberger, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXII. 313.
4) Bödecker, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXI. 62.

löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser und Alkohol. Bei 170° verliert das Salz 5,4 Proc. Wasser, bei höherer Temperatur bewirkt es Explosion.

Jodwasserstoffsaures Brucin, $C_{46} H_{26} N_2 O_8$, HI + 4 Aq. — Rectanguläre Blätter oder sehr kurze Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und leichter löslich in Alkohol als in Wasser. Das Salz enthält 4 Atome Wasser = 6,3 Proc., welche es durch Austrocknen verliert (Regnault).

Jodsaures Brucin. — Wenn man eine Auflösung von Brucin in Jodsäure auflöst, die man nicht in Ueberschuss anwendet, so erhält man zwei Salze: das eine trüb und seidenartig, das andre durchsichtig, hart und in vierseitigen Prismen. Ersteres bläut geröthetes Lackmus und scheint einen Ueberschuss von Basis zu enthalten; es entsteht so leicht, dass man es bisweilen beim Krystallisiren des schwach sauren jodsauren Salzes erhält. Das andere ist sauer und röthet Lackmus (Pelletier).

Ueberjodsaures Brucin 1). — Die Ueberjodsäure verbindet sich leicht mit in Alkohol gelöstem Brucin; durch Verdampfen im Trockenraume bei 30° oder 40° erhält man schöne farblose Nadeln. Diese Krystalle zersetzen sich in der Wärme mit schwachem Geräusch. Sie sind ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol; ihre Auflösung bräunt sich beim Abdampfen an der Luft.

Schwefelsaure Brucinsalze sind mehrere bekannt.

α. Das *Neutralsalz*, $2\, C_{46} H_{26} N_2 O_8$, $S_2 O_6$, 2 HO + 14 Aq. erhält man, indem man Brucin mit verdünnter Schwefelsäure sättigt. Es bildet lange Nadeln, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Es enthält 14 Atome Wasser = 12 Proc., welche beim Austrocknen bei 130° entweichen (Regnault).

β. Das *saure schwefelsaure Brucin* erhält man, indem man das vorhergehende mit Schwefelsäure krystallisiren lässt und die überschüssige Säure durch Waschen mit Aether entfernt.

γ. *Doppelsalze.* Wenn man Brucin zu einer Auflösung von schwefelsaurem Eisen oder Kupfer setzt, so wird ein Theil der metallischen Base gefällt.

---

1) Bödecker, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXI. 64. — Langlois, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXIV. 278.

Das *salpetersaure Brucin*, $C_{46} H_{26} N_2 O_8$, $N_2 O_6 H + 4$ Aq. wird erhalten mit verdünnter Salpetersäure, es bildet farblose vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche. Es ist schwerer löslich, als das entsprechende Strychninsalz. Es enthält 4 Atome = 7,0 Proc. Wasser, welche es durch Austrocknen verliert (Regnault).

Phosphorsaure Brucinsalze [1]). — Man kennt deren drei.

α. 2 $C_{46} H_{26} N_2 O_8$, $PO_8 H_8$ (bei 100°). Wenn man Brucin mit dreibasischer Phosphorsäure digerirt, so löst es sich rasch auf und beim Concentriren der Flüssigkeit setzt es sich in grossen, kurzen, schwach gelblichen Prismen ab. Es ist ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich und in warmem in allen Verhältnissen. Es ist ohne Reaction auf Lackmus. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie an der Luft verlieren. Rasch auf 100° erhitzt, kommen sie in wässrigen Fluss und erstarren dann zur harzigen Masse, aus der die letzten Spuren Wasser schwierig auszutreiben sind.

β. Das *saure phosphorsaure Brucin* entsteht leicht bei Anwendung von überschüssiger Phosphorsäure. Es krystallisirt in grossen rectangulären Tafeln, ist sehr leicht löslich und efflorescirend.

γ. Das *phosphorsaure Brucinnatron*, $C_{46} H_{26} N_2 O_8$, $PO_8 Na H_2$ (bei 100°) erhält man leicht, wenn man Brucin mit zweifach phosphorsaurem Natron digerirt. Es krystallisirt in kurzen, trüben Prismen.

Das *oxalsaure Brucin* krystallisirt in langen Nadeln, besonders bei Säureüberschuss; es ist sehr wenig in absolutem Alkohol löslich.

Cyaneisensalze des Brucin [2]). — Man kennt deren drei.

α. 4 $C_{46} H_{26} N_2 O_8$, 4 Cy H, 2 Cy Fe + 4 Aq., welches dem gelben Ferrocyankalium entspricht, erhält man, wenn man letzteres mit einer Auflösung von salpetersaurem Brucin zusammenbringt, es schlägt sich in glänzenden Nadeln nieder, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, weit löslicher in der Wärme und sehr hygroskopisch. Wenn man es auf 100° erhitzt oder wenn man es mit Wasser kocht, zersetzt es sich unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure und Abscheidung eines blauen Niederschlags.

---

1) Anderson, The Quart. Journ. of the Chem. Soc. No. 1 April 1848 S. 55. Ann. der Chem. u. Pharm. LXVI. 58.

2) Brandis, Ann. der Chem. u. Pharm. LXVI. 266.

β. Wenn man alkoholische Auflösungen von Brucin mit rothem Ferridcyankalium mischt, so entsteht ein weisser amorpher Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Brucin auflöst. In Wasser und Alkohol ist er kaum auflöslich; er zeigt eine saure Reaction und zersetzt sich schnell beim Erwärmen.

γ. Wenn man die Auflösung eines Brucinsalzes mit der Auflösung des rothen Blutlaugensalzes mischt, so erhält man einen dunkelgelben, krystallinischen Niederschlag, der beständiger zu sein scheint als das Salz *α*.

Das *schwefelcyanwasserstoffsaure Brucin*[1]), $C_{46}\,H_{26}\,N_2\,O_8$, $CyHS_2$ erhält man, wenn man eine alkoholische Auflösung von Brucin mit einer mässig concentrirten Lösung von Schwefelcyanwasserstoffsäure sättigt. Es ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt in farblosen, wasserfreien und bei 100° unschmelzbaren Blättchen.

Das *essigsaure Brucin* ist ein äusserst lösliches und nicht krystallisirbares Salz.

Weinsaure Brucinsalze[2]). — *α*. *Neutrale Salze*, $2C_{46}\,H_{26}\,N_2\,O_8$, $C_8\,H_6\,O_{12} + 11$ Aq., 16 Aq. und 28 Aq. Am besten erhält man die neutralen weinsauren Brucinsalze in sehr deutlichen und klaren Krystallen, wenn man das Brucin warm in einer wässrigen Auflösung von Weinsäure auflöst, indem man genau 2 Atome Basis auf 1 Atom Säure anwendet. Sie sind sehr leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser.

Das rechts drehende Salz setzt sich sogleich in durchsichtigen Blättern ab, welche 16 Atome Wasser enthalten, wovon 15 bei 100° entweichen und das letzte bei 150° (im Ganzen 13,22 Proc.; berechnet 13,18 Proc.). Mit Alkohol von 95 Proc. dargestellt, enthält es nicht mehr als 11 Atome Wasser, wovon 10 bei 100° entweichen, das letzte bei 150° (im Ganzen 10 Proc., berechnet 9,5 Proc.).

Das links drehende Salz enthält immer 28 Atome Wasser, welche es in reinem Wasser oder in starkem Alkohol aufnimmt. Wenn man es mit Wasser bereitet, fängt es erst einige Stunden danach an, Krystalle abzusetzen, nachdem die Auflösungen von Brucin und Weinsäure gemischt wurden und am folgenden Tage sind die Wände mit grossen, weissen, seidenglänzenden Warzen über-

1) Dollfus, Ann. der Chem. u. Pharm. LXV. 219.

2) Pasteur, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXVIII. 472.

zogen. Im Sommer verwittert es stark. Es verliert bei 100° 20,66 Proc. Wasser und bei 150° noch etwa 1 Proc. (im Ganzen nach der Rechnung 21 Proc. = 28 Atome Wasser).

β. Die *sauren weinsauren Salze des Brucin*, $C_{46} H_{26} N_2 O_8$, $C_8 H_6 O_{12}$ und + 10 Aq., erhält man durch Mischen gleicher Atome Brucin und Weinsäure.

Das rechtsdrehende Salz schlägt sich sogleich und vollständig nieder als körnig krystallinisches Pulver. Es ist, aus Wasser oder Alkohol krystallisirt, jeder Zeit wasserfrei. Es fängt erst bei ungefähr 200° an, sich zu zersetzen.

Das links drehende Salz zeigt dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Aussehen, ob es sich in reinem Wasser oder in concentrirtem Alkohol gebildet hat. Es enthält 10 Atome Krystallwasser (nach der Rechnung 15,7 Proc.; gefunden 14,5 Proc.); bei 100° verliert das Salz 13,3 Proc. Wasser (9 Atome); der Rest entweicht bei 150°. Es ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem; es verwittert in trockner Luft leicht.

Gebromte Derivate des Brucin.

§ 2219. *Brombrucin*, $C_{46} H_{25} Br N_2 O_8$. — Um es zu erhalten[1]), löst man schwefelsaures Brucin in Wasser. Andrerseits macht man eine Auflösung von Brom in schwachem Alkohol und giesst sie zur erstern Lösung. Es entsteht fast sogleich eine harzartige Substanz. Man fährt mit dem Zusatze von Bromlösung fort, bis ein Viertel oder ein Drittel des Brucin in dieses Product verwandelt ist. Die decantirte Auflösung wird hierauf durch Ammoniak gefällt. Man löst den Niederschlag in ganz schwachem Alkohol und setzt allmälig kochendes, schwach mit Alkohol versetztes Wasser zu. Wenn eine schwache Trübung zu erscheinen anfängt, lässt man die Auflösung erkalten.

Es setzen sich so kleine, schwach braun gefärbte Nadeln ab. Dieses bromirte Brucin wird durch Salpetersäure nicht roth.

Es ergab bei der Analyse:

	Laurent.	Berechnet.
Brom	17,5	16,9.

1) Laurent (1848), Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXIV. 314.

Jodirte Derivate des Brucin.

§ 2220. *Jodbrucin*[1]). — Es scheint zwei Verbindungen von Jod und Brucin zu geben.

α. $4\ C_{46}\ H_{26}\ N_2\ O_8,\ 3\ I_2$ erhält man als orangegelben Niederschlag, wenn man zu einer alkoholischen Auflösung von Brucin Jodtinctur in einer Menge fügt, welche nicht zureicht, die Verbindung *β* zu bilden.

Es enthält:

	Pelletier.	Berechnet.
Jod	33,3	32,4

β. $2\ C_{46}\ H_{26}\ N_2\ O_8,\ 3\ I_2$. Diese Verbindung entsteht[2]), wenn man Brucin mit überschüssigem pulverisirtem Jod oder alkoholischer Jodtinctur abreibt. Es ist ein braunes Pulver, auflöslich in heissem Alkohol. Wenn man es in der Wärme mit verdünnter Säure behandelt, entwickelt es Jod und bildet ein Brucinsalz; mit salpetersaurem Silber behandelt fällt es Jodsilber.

Es enthält:

	Pelletier.	*Regnault.*	Berechnet.
Kohlenstoff	„	36,13	35,8
Wasserstoff	„	3,69	3,4
Jod . .	45,66	„	48,9.

Salpetersaure Derivate des Brucin[3]).

§ 2221. Wenn man concentrirte Salpetersäure auf Brucin giesst, so färbt es sich dunkelroth, erhitzt sich und entwickelt ein farbloses Gas von dem Geruch nach Borsdorfer Aepfeln, auflöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, absorbirbar durch Eisenoxydul, welches sich schwarz davon färbt, entzündbar, und mit schwach grünlicher Flamme verbrennend unter Entwicklung salpetriger Dämpfe. Diese Eigenschaften sind die des Salpeteräthers

---

1) Pelletier (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. 176. — Regnault, Ann. der Chem. u. Pharm. XXIX. 61.

2) Nach Pelletier entsteht nur dann zugleich jodwasserstoffsaures Brucin, wenn man mit alkoholischen Auflösungen arbeitet.

3) Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1845 S. 111. — Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. LVII. 94. — Laurent, Compt. rend. de l'Acad. XXII. 633. Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXII. 463; XXIV. 315. — Rosengarten, Ann. der Chem. u. Pharm. LXV. 111. — Hofmann, ebenda LXXV. 368. — Strecker, Compt. rend. de l'Acad. XXXIX. 52.

und ich habe dieses Gas für solchen angesehen; doch besteht es nach neueren Beobachtungen von Strecker, der es analysirt hat, aus salpetrigsaurem Methyläther [1]). Dasselbe Gas entwickelt sich, wenn man salpetrigsaures Kali mit einer Auflösung von Brucin in Salzsäure destillirt (Hofmann).

Wenn die Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur zu wirken aufhört, scheidet sie Cacothelin ab; die Flüssigkeit enthält Oxalsäure. Der salpetrigsaure Methyläther ist begleitet von Stickstoffoxyd und Kohlensäure, letztere ist jedoch ein secundäres Product aus der Zersetzung der Oxalsäure.

Die Wirkung der Salpetersäure auf das Brucin lässt sich durch folgende Gleichung vorstellen (Strecker):

$$\underset{\text{Brucin}}{C_{46}H_{26}N_2O_8} + 5(NO_5, HO)$$

$$= \underset{\text{Cacothelin}}{C_{40}H_{22}(NO_4)^2N_2O_{10}} + \underset{\text{salpetrigs. Methyl}}{C_2H_3(NO_4)} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + 2NO_2 + 4HO.$$

§ 2222. Das *Cacothelin*, $C_{40}H_{22}(NO_4)N_2O_{10}$ setzt sich zum Theil in orangegelben, krystallinischen Flocken ab, wenn die Salpetersäure aufgehört hat, auf das Brucin zu wirken. Man bekommt

---

1) Laurent erhielt durch Condensirung des Gases eine Flüssigkeit, welche, ohne zu kochen, bei einer Temperatur von ungefähr 10° destillirt und Kohlenstoff 29,10, Wasserstoff 6,1 enthält. Das Verhältniss zwischen diesen Zahlen ist dasselbe wie bei salpetrigsaurem Aether; jedoch verlangt die Rechnung in Procenten 32,10 Kohlenstoff und 6,6 Wasserstoff.

Rosengarten erhielt bei Verbrennung desselben Gases für Kohlenstoff und Wasserstoff in zwei Versuchen: 4 : 6,05 und 4 : 6,38 d. h. so ziemlich dasselbe wie bei salpetrigsaurem Methyläther.

Strecker hat gleichfalls durch Verbrennung das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff und durch einen andern Versuch das zwischen Kohlenstoff und Stickstoff bestimmt und fand C_2H_3N wie in salpetrigsaurem Methyläther. Ferner hat das condensirte Gas, in alkoholische Kalilösung geleitet, Krystalle von salpetrigsaurem gebildet. Ferner bestimmte derselbe die Gesammtmenge der Kohlensäure und des Wassers, welche man durch Verbrennung des aus einem Atom Brucin entwickelten Gases erhält: dieser Versuch ergab ihm 2,1 Atome Kohlensäure und 2,98 Atome Wasser.

Unter Umständen, die mir nicht bekannt sind, erhielt Liebig durch Condensirung des Gases aus Brucin und Salpetersäure eine Flüssigkeit, die nicht mit Wasser mischbar, dichter als verdünnte Salpetersäure ist und bei 70 oder 75° ins Kochen kommt. Wahrscheinlich hat Liebig das Gemenge erhitzt und seine Flüssigkeit scheint salpetersaures Methyl gewesen zu sein.

mehr davon, wenn man die rothe Flüssigkeit durch Alkohol fällt. Man erhält es durch Auflösung in stark mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, in gelben Blättchen.

Das Cacothelin ist nur in sehr kleiner Menge in siedendem Wasser löslich; in siedendem Alkohol ist es noch weniger und in Aether gar nicht löslich. Der Einwirkung der Wärme unterworfen, zersetzt es sich schnell nach Art der Nitrosubstanzen.

Es enthält:

	Laurent.		*Rosengarten.*		*Strecker.*	Berechnet.
Kohlenstoff	51,3	51,5	51,57	51,40	52,1	51,9
Wasserstoff	4,6	4,4	4,75	4,80	4,9	4,8
Stickstoff	11,2	,,	12,69	,,	12,6	12,1
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	31,2
						100,0.

In einer verschlossenen Flasche aufbewahrt und dem zerstreuten Licht ausgesetzt, wird das Cacothelin schnell dunkelbraun an der Oberfläche.

Kali löst das Cacothelin leicht mit gelblich brauner Farbe auf.

Ammoniak löst es zur gelben Flüssigkeit auf, welche beim Kochen in's Grüne und dann in's Braune geht.

Die Metalloxyde verbinden sich mit dem Cacothelin, Baryt giebt eine auflösliche Verbindung, welche $C_{40} H_{22} (N O_4)_2 N_2 O_{10}$, Ba O enthält.

Das Cacothelin ist eine Nitrobasis, aber seine Verbindungen mit den Säuren werden durch Wasser zersetzt. Wenn man Platinlösung zu einer Auflösung von Cacothelin in Chlorwasserstoffsäure setzt, so bildet sich nach einigen Stunden ein krystallinischer Niederschlag, welcher 14,8 Proc. Platin enthält; diese Zahl stimmt mit der Formel überein $C_{40} H_{22} (NO_4)_2 N_2 O_{10}$, HCl, Pt Cl_2 (Strecker).

Wenn man das Cacothelin in der Flüssigkeit, worin es entstand, einige Stunden stehen lässt, verwandelt es sich in einen andern Körper von chromgelber Farbe, unlöslich in Wasser, beim Erhitzen explodirend.

Das Igasurin und seine Verbindungen.

§ 2223. Das *Igasurin* [1]) ist nach Desnoix in der Brechnuss

1) Desnoix (1853), Journ. de Pharm. [3] XXV. 202. Repertoire de Pharm. de Bouchardat, Sept. 1853.

enthalten; es findet sich in der Mutterlauge, woraus das Strychnin und Brucin durch Kalk bei Siedehitze gefällt sind.

Es genügt, um es zu erhalten, diese Mutterlauge einige Tage stehen zu lassen: wenn sie hinreichend concentrirt ist, scheidet sich das Igasurin in krystallinischem Zustand an der Wand des Gefässes ab, wenn sie zu verdünnt ist, muss man sie im Wasserbad abdampfen, bis sie Krystalle giebt. Man sammelt dieselben und behandelt sie mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser; die Auflösung mit Thierkohle behandelt und durch Ammoniak gefällt, scheidet das Igasurin als gelblich weisses, anfangs amorphes, allmälig krystallinisch werdendes Pulver ab. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Alkohol von 25°.

Das Igasurin krystallisirt sehr leicht in seidenglänzenden Prismen, büschelförmig gruppirt, farblos von sehr bitterem und anhaltendem Geschmack. Es unterscheidet sich vom Strychnin und Brucin durch seine Auflöslichkeit: es erfordert 100 Th. siedendes Wasser zur Lösung; beim Erkalten scheidet die Auflösung ungefähr die Hälfte wieder ab in seidenglänzenden Warzen, wodurch die Flüssigkeit in Masse gesteht. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und ätherischen Oelen. Aether löst es nur in geringer Menge bei einer Temperatur von 20°. Die fetten Oele lösen es gleichfalls. Die alkoholische Lösung kehrt die Polarisationsebene des Lichtes nach links; $[\alpha] = -62^{\circ},9$.

Man kennt die Zusammensetzung des Igasurin noch nicht. Nach Desnoix enthält es beiläufig 10 Proc. Krystallwasser. Sein Atomgewicht scheint zwischen dem des Strychnin und dem des Brucin zu stehen.

Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, schmilzt das Igasurin unter Verlust des Krystallwassers; bei höherer Temperatur wird es unter Entwicklung von ammoniakalischen Dämpfen zerstört.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es anfangs rosenroth, diese Färbung geht hierauf ins Gelbe und dann ins Grünlichgelbe. Concentrirte Salpetersäure färbt es stark roth wie das Brucin, und auf Zusatz von einigen Tropfen Zinnchlorür geht die Farbe in Violett.

Wenn man einen Strom Chlorgas in eine sehr verdünnte Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Igasurin leitet, färbt sich die Flüssigkeit rosenroth, roth, dann gelb und jede Gasblase wird von

einer weissen Haut umgeben, welche sich allmälig in Pulverform absetzt. Wenn man mit der Einleitung von Chlor einhält, löst sich der Niederschlag beim Umrühren wieder auf und bald danach verliert die Auflösung ihre rothe Farbe und behält nur eine schwach grünliche Färbung bei.

Jodkalium fällt die Auflösung des Igasurin nicht sogleich; erst mit der Zeit setzt dieselbe schwach röthlichgelb gefärbte Krystalle ab. Jodirtes Jodkalium dagegen erzeugt sogleich einen braunen Niederschlag.

Chlorsaures Kali fällt die Auflösungen nicht, dagegen werden sie durch Platinchlorid gelb und durch Gallusgerbsäure weiss gefällt.

Das Igasurin wirkt auf den thierischen Organismus nach Art des *Strychnin* und Brucin; seine Energie stellt es zwischen beide.

§ 2224. Die *Salze des Igasurin.* — Verdünnte Säuren lösen das Igasurin leicht und bilden damit im Allgemeinen lösliche und krystallisirbare Salze. Kali, Natron und Ammoniak fällen es aus der Lösung dieser Salze: im Ueberschuss des Fällungsmittels (namentlich des Kali) löst sich der Niederschlag des Igasurin wieder auf. Es wird gleichfalls durch zweifach kohlensaures Natron oder Kali in Gegenwart von Weinsäure gefällt.

Das *chlorwasserstoffsaure Igasurin* gleicht dem schwefelsauren in der Form, aber es ist weit leichter löslich; 2 Th. Wasser reichen zur Auflösung in der Wärme hin; in der Kälte erfordert es ungefähr das Doppelte.

Das *schwefelsaure Igasurin* erhält man leicht, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit Igasurin sättigt, filtrirt und krystallisiren lässt, nachdem man im Wasserbad hinreichend concentrirt hat. Man erhält farblose, seidenglänzende Krystalle, auflöslich in etwa 4 Th. siedendem und 10 Th. kaltem Wasser.

Das *salpetersaure Igasurin* erhält man, wenn man das Igasurin vorsichtig mit sehr verdünnter Salpetersäure sättigt und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlässt. Würde man es im Wasserbad abdampfen, so wäre das Product gefärbt. Man kann es auch durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Igasurin und salpetersaurem Baryt darstellen. Es bildet farblose Krystalle, welche weniger löslich in Wasser sind als das chlorwasserstoffsaure und schwefelsaure Igasurin.

Die Base des Tabaks.

§ 2225. Das *Nikotin*, $C_{20} H_{14} N_2 = N(C_{10} H_7), N(C_{10} H_7)$ [1]) wurde zuerst in unreinem Zustande dargestellt von Vauquelin, findet sich in den verschiedenen Sorten des Tabaks, wahrscheinlich als äpfelsaures und citronsaures Salz. Posselt und Reimann haben es in reinem Zustande dargestellt aus den Blättern von *Nicotiana Tabacum*, Macrophylla rustica und *Macrophylla glutinosa*. Ortigosa, Barral, Melsens und Schlösing haben das Nikotin analysirt und seine Salze studirt [2]).

Das Verfahren zu seiner Darstellung ist nach Barral folgendes: Man erschöpft die Blätter des Tabaks mit Wasser, welches durch Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert ist; man dampft den Auszug auf die Hälfte seines Volums ab und destillirt ihn mit Kalk. Das Destillationsproduct enthält Nikotin, welches man durch Aether auszieht. Man scheidet hierauf durch Destillation den grössten Theil des Aethers ab, lässt den Rückstand 14 Tage an einem warmen Ort stehen und erwärmt zuletzt auf 140°, wo es sich von Ammoniak, sowie von gewissen fremden, weniger flüchtigen Substanzen trennt. Man versetzt die auf solche Weise concentrirte Flüssigkeit mit Kalk

---

1) Vauquelin (1809), Ann. de Chim. LXXI. 139. — Posselt u. Reimann, Magaz. f. Pharm. XXIV. 138. — E. Davy, Ann. der Chem. u. Pharm. XVIII. 63. — Ortigosa, ebenda XLI. 114. — Barral, Ann. de Chim. et de Phys [3] VII. 151; XX. 345. — Melsens, ebenda IX. 465. — Schlösing, ebenda XIX. 230.

2) Einige Chemiker drücken das Atom des freien Nikotin durch die Formel $C_{10} H_7 N$ aus, d. h. durch die Hälfte derjenigen, welche ich angenommen habe; es ist jedoch zu bemerken, dass $C_{20} H_{14} N_2$ 4 Volumen des Dampfes entspricht und dieselbe Menge Schwefelsäure sättigt wie Ammoniak, um ein Neutralsalz zu bilden.

Es ist übrigens wahrscheinlich, dass $C_{20} H_{14} N_2 = C_{10} H_7 N, C_{10} H_7 N$ sich in gewissen Fällen halbirt, um Verbindungen einzugehen. Eine ähnliche Halbirung findet ohne Zweifel bei Einwirkung des Jodäthyls auf Nikotin statt (§ 2230).

Aus den Beobachtungen von Kekulé und Planta geht hervor, dass die Gruppirung $C_{10} H_7$ das Aequivalent von H_3 ist. Das Atomgewicht des Nikotin lässt sich demnach von zwei Atomen Ammoniak herleiten, worin der Wasserstoff durch $C_{10} H_7$ vertreten ist:

$$C_{10} H_{14} N_2 = \begin{cases} N (C_{10} H_7) \\ N (C_{10} H_7) \end{cases} \text{von} \begin{cases} NH_3 \\ NH_3 \end{cases}$$

So erklärt es sich, warum man mit Nikotin keine den Amiden ähnliche Verbindungen erhält. Ich behandelte es vergebens mit Oxalsäure und Chlorbenzoïl, ohne eine Verbindung ähnlich dem Oxanilid oder Benzanilid zu erhalten.

und destillirt im Oelbad bei 190° in einem Strom von Wasserstoffgas. Die Substanz, welche übergeht, ist noch ein wenig gefärbt, man erhält sie aber vollkommen rein durch eine neue Destillation in Wasserstoffgas.

Folgendes Verfahren, dessen sich Schlösing bediente, scheint mir vortheilhafter: man erschöpft den Tabak durch siedendes Wasser, concentrirt den Auszug, bis er zur Masse gesteht, und mischt ihn mit seinem doppelten Volum Alkohol von 36°. Es bilden sich zwei Schichten: die obere ist schwarz, fast fest und enthält äpfelsauren Kalk, die untere enthält sämmtliches Nikotin. Man giesst letztere ab, entfernt durch Destillation den grössten Theil des Alkohols und behandelt von neuem mit Alkohol, um gewisse Substanzen zu fällen. Der neue Auszug wird mit concentrirter Kalilösung behandelt und nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt, der sich des sämmtlichen Nikotins bemächtigt. Man fügt zur ätherischen Auflösung gepulverte Oxalsäure; es schlägt sich oxalsaures Nikotin als syrupartige Masse nieder. Diese mit Aether gewaschen, mit Kali behandelt, in Wasser aufgenommen und im Wasserbad destillirt, liefert das Nikotin, welches man durch Rectification in einem Strom von Wasserstoffgas rein und farblos erhält.

Die Gehalte an Nikotin sind nach Schlösing in den Tabaken von Frankreich und Amerika die nachstehenden:

Namen der Tabake.	Nikotin in 100 trocknem Tabak.
Lot	7,96
Lot und Garonne	7,34
Nord	6,58
Ille und Vilaine	6,29
Pas de Calais	4,94
Elsass	3,21
Virginien	6,87
Kentucky	6,09
Maryland	2,29
Havannah weniger als	2,0

Melsens hat die Gegenwart des Nikotins in den verdichteten Producten des Tabakrauches beobachtet. Wenn man in deutschen Pfeifen raucht, sammelt sich in den Wassersäcken derselben eine bräunliche Flüssigkeit von sehr scharfem Geschmack und empyreumatischem, in höchstem Grade abstossendem Geruch; dieselbe ist

äusserst giftig und enthält viel Nikotin. Einige Tropfen davon einem Vogel in den Schnabel gebracht, bringen ihm augenblicklich den Tod. Melsens gelang es, ungefähr 30 Gramm Nikotin daraus auszuziehen, während er mit 4,5 Kilogramm Tabak arbeitete.

§ 2226. Das Nikotin bildet eine ölige, wasserklare, ziemlich dünnflüssige Substanz. Sein spec. Gewicht ist in flüssigem Zustande nach Barral 1,033 bei 4°, 1,027 bei 15°, 1,018 bei 30°, 1,0006 bei 50°, 0,9424 bei 101°,5; das des Dampfes (mit Correction) 5,631 — 5,607 = 4 Volume für die Formel $C_{20}\ H_{14}\ N_2$ (berechnet 5,578). Es wird mit der Zeit gelblich, bräunt und verdickt sich allmälig in Berührung mit der Luft durch Absorption von Sauerstoff. Sein Geruch erinnert etwas an den des Tabaks, sein Geschmack ist sehr brennend.

Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und fetten Oelen, so wie in Aether, der es sogar leicht aus einer wässrigen Auflösung abscheidet. In Terpentinöl ist es leicht auflöslich. Es ist sehr hygroskopisch, in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre kann es bis 177 Proc. Wasser aufnehmen und in durch Kali getrockneter Luft wieder vollständig verlieren; wenn es so gewässert wird, gesteht es beim Abkühlen durch ein Gemenge von Eis und Salz vollkommen zur krystallinischen Masse. Wasserfrei gesteht es erst bei einer Kälte von — 10°.

Es kocht bei ungefähr 250° unter schwacher Veränderung; man kann es mit Wasser destilliren, ohne dass es sich verändert.

Die Dämpfe, welche es entwickelt, verbreiten einen solchen Geruch von Tabak und sind so reizend, dass man nur mit Mühe in einem Zimmer athmet, wo man einen Tropfen Nikotin ausgebreitet hat. Der Dampf brennt mit weisser, russender Flamme unter Absatz von Kohle wie ein ätherisches Oel.

Es dreht die Polarisationsebene des Lichtes stark nach links [1]; $[\alpha]_r = -93°,5$.

Es enthält:

	Barral.	*Melsens.*	*Schlösing.*		$C_{20}\ H_{14}\ N_2$
Kohlenstoff	73,69	74,3	73,77	73,40	74,08
Wasserstoff	8,86	8,8	8,62	8,89	8,64
Stickstoff	17,04	17,3	17,11	,,	17,28
					100,00.

1) Laurent, Compt. rend. des trav. de Chim. 1845 S. 110.

Das Nikotin löst in der Wärme den Schwefel auf (10,58 Th. bei 100°), Phosphor aber nicht.

Die wässrige Auflösung des Nikotin ist farblos, durchsichtig und sehr alkalisch; sie fällt Quecksilberchlorid, essigsaures Blei, Zinnchlorür und Chlorid und die Zinksalze weiss, der Zinkniederschlag löst sich im Ueberschuss von Nikotin wieder auf; essigsaures Kupfer wird gallertig blau gefällt und löst sich gleichfalls im Ueberschuss unter Bildung eines blauen Salzes nach Art des Ammoniaks.

Es fällt Eisenoxydsalze ockergelb; ein Ueberschuss von Nikotin löst den Niederschlag nicht auf. Mit schwefelsaurem Manganoxydul giebt es einen weissen Niederschlag, der sich bald an der Luft bräunt. Es scheidet aus den Chromsalzen grünes Oxyd. Uebermangansaures Kali wird augenblicklich davon entfärbt. Mit Goldchlorid giebt es einen röthlich gelben Niederschlag, der sich leicht in überschüssigem Nikotin auflöst. Mit Chlorkobalt giebt es einen blauen Niederschlag, der in Grün übergeht und in überschüssigem Nikotin wenig auflöslich ist.

Mit Gallusgerbsäure liefert es einen reichlichen weissen Niederschlag. Das Nikotin verbindet sich unmittelbar mit den Säuren unter Entwicklung von Wärme. Reine concentrirte Schwefelsäure färbt es in der Kälte weinroth; in der Wärme trübt sich die Flüssigkeit und nimmt Weinhefenfarbe an; wenn man zum Sieden erhitzt, schwärzt sie sich unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Mit kalter Chlorwasserstoffsäure verbreitet es weisse Dämpfe, wie Ammoniak; beim Erhitzen wird das Gemenge violett und um so dunkler, je länger das Kochen dauert.

Salpetersäure ertheilt ihm unter Mitwirkung schwacher Wärme eine orangegelbe Farbe unter Entwicklung rother Dämpfe; erhitzt man stärker, so wird die Flüssigkeit beim Sieden roth, ähnlich dem Platinchlorid; bei fortgesetztem Kochen erhält man blos eine schwarze Masse. Chlorsäure verändert das Nikotin rasch.

Mit Stearinsäure erhitzt, löst es sich zu einer Seife auf, welche beim Erkalten gesteht, löslich in Wasser und leicht löslich in warmem Aether.

Chlor wirkt sehr heftig auf Nikotin; es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und die Flüssigkeit wird blutroth. An der Sonne und bei einer Temperatur von 80° erhält man lange Nadeln, welche bei höherer Temperatur verschwinden. Das Product zersetzt sich

mit Wasser unter Bildung eines weisslichen Absatzes, löslich in Alkohol und krystallisirbar; die filtrirte Flüssigkeit ist sehr sauer und bräunt sich beim Abdampfen.

Jodwasser fällt die Nikotinlösung gelb wie Platinchlorid, mit Ueberschuss von Nikotin wird das Gemenge strohgelb und entfärbt sich durch die Wirkung der Wärme. Wenn man ätherische Auflösungen von Jod und Nikotin mischt, erhält man eine krystallisirte Verbindung (§ 2229).

Cyanäthyl wirkt langsam auf Nikotin unter Bildung einer Verbindung, welche in schönen Blättern krystallisirt (Wurtz). Jod- und Bromäthyl greifen es gleichfalls an unter Bildung von Jod- oder Bromäthyl-Nikotin (§ 2230).

Das Nikotin ist ein sehr heftiges Gift. Ein Hund von mittler Grösse stirbt in weniger als drei Minuten, wenn man ihm einen Tropfen von weniger als 5 Milligramm auf die Zunge bringt.

Um das Nikotin im Tabak zu bestimmen, erschöpft man 10 Gramm desselben in einem Apparat zur beständigen Destillation durch mit Ammoniak gesättigten Aether und nachdem man Ammoniak und Aether aus dem Auszug durch Sieden verjagt hat, bestimmt man den Alkaligehalt des Rückstandes durch titrirte Schwefelsäure. 500 Th. wasserfreie Schwefelsäure sättigen 2025 Th. Nikotin (Schlösing).

§ 2227. Die *Nikotinsalze* haben in reinem Zustande keinen Geruch, aber einen scharfen Geschmack, ähnlich dem des Tabaks.

Die einfachen Salze der Mineralsäuren sind im Allgemeinen leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, schwer krystallisirbar und selbst zerfliesslich. Die Doppelsalze krystallisiren leichter.

Das *chlorwasserstoffsaure Nikotin*, $C_{20}H_{14}N_2, 2HCl$ ist sehr zerfliesslich; man erhält es jedoch in langen wasserfreien Fasern, wenn man es mit trockner Chlorwasserstoffsäure herstellt und unter die Glocke der Luftpumpe bringt. Es ist weiss, flüchtiger als das Nikotin, unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts (Laurent).

Das *chlorplatinsaure Nikotin*, $C_{20}H_{14}N_2, 2(HCl, PtCl_2)$. Wenn man Platinchlorid zu einer wässerigen, mit Salzsäure gesättigten Nicotinlösung setzt, so entsteht sogleich ein gelber, krystallini-

soher, wenig in kaltem Wasser und gar nicht in Alkohol und Aether löslicher Niederschlag. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst es in der Wärme vollständig auf. Wenn die Auflösungen verdünnt sind, erhält man schiefe rhomboidische Prismen.

Es enthält:

	Ortigosa.	*Barral.*	Berechnet.
Kohlenstoff	20,98	21,12	20,7
Wasserstoff	3,14	3,16	2,7
Stickstoff	4,74	4,81	4,8
Platin	34,11	34,25	34,4.

Die *chlorplatinigsauren Salze des Nikotin* erhält man[1]), wenn man Nikotin zu einer chlorwasserstoffsauren Auflösung von Platinchlorür setzt; wenn man das Gemenge umschüttelt, setzt sich ein orangegelbes krystallinisches Salz α ab, während die Mutterlauge ein anderes, krystallisirbares rothes Salz β enthält.

Salz α . . . $C_{20}H_{14}N_2$, 2 (PtCl, 2 HCl)

Salz β . . . $C_{20}H_{14}N_2$, 2 (PtCl HCl).

Das Salz α ist unauflöslich in kaltem Wasser, auflöslich in siedendem, woraus es sich beim Erkalten in krystallisirtem Zustand abscheidet. Kali entwickelt daraus Nikotin. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure, welche es bei langsamer Verdunstung absetzt, in schönen orangerothen, rhombischen Prismen. Salpetersäure löst es ebenfalls und setzt es in kleinen gelben Krystallen ab, welche noch dieselbe Zusammensetzung haben. Das Salz löst sich auch in Nikotin unter Bildung eines mit Wasser mischbaren, klebrigen, sehr zerfliesslichen, nicht krystallisirbaren Productes.

Das Salz β der Mutterlauge setzt sich beim Verdunsten im Vacuum in prismatischen Krystallen ab. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser; in heissem löst es sich leichter und die Flüssigkeit setzt es beim Erkalten in gelben krystallinischen Schuppen ab. Unlöslich in Alkohol und Aether, löst es sich in der Kälte in Salz- und Salpetersäure.

Die *chlorquecksilbersauren Salze des Nikotin*[2]). — Man hat drei Verbindungen von Nikotin und Quecksilberchlorid beschrieben.

α. $C_{20}H_{14}N_2$, 2 HgCl. Man erhält es nach Ortigosa, wenn man eine Auflösung von Quecksilbersublimat durch eine Auflösung

1) Raewsky, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXV. 332.

2) Ortigosa a. a. O. — Bödeker, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIII. 372.

von Nikotin niederschlägt. Der Niederschlag ist weiss, krystallinisch, unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol. Es zersetzt sich theilweise schon unter dem Kochpunkte des Wassers, indem es schmilzt und gelb wird.

β. $C_{20} H_{14} N_2$, 6 Hg Cl. Bödeker stellt diese Verbindung dar, indem er gesättigte Quecksilberchloridlösung zu einer Auflösung von Nikotin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure setzt, bis der Niederschlag bleibt. Wenn man das milchartige Gemenge einige Tage stehen lässt, so scheidet sich das Salz in krystallisirtem Zustande ab. Wenn die Nikotinlösung zu concentrirt ist, so scheidet sich nach einiger Zeit ein ölartiger Körper ab, welcher unlöslich im Wasser sich dagegen leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöst und durch neuen Zusatz von Quecksilberchlorid in krystallisirtes Salz verwandelt wird.

Diese Verbindung bildet farblose oder gelbliche Krystalle, oft von der Länge eines Zolls, wenig in Alkohol und kaltem Wasser löslich; siedendes Wasser zersetzt sie, bringt sie zum Schmelzen und verwandelt sie in eine braune, harzige Materie. Sie lösen sich leichter und ohne Zersetzung in gesäuertem Wasser. (Die Krystalle gehören dem rhombischen [1]) System an. Combination von zwei verticalen Prismen ∞P und $\infty \breve{P} 2$ und einem horizontalen Prisma $\breve{P} \infty$ mit den Flächen $\infty \breve{P} \infty$ und $\infty \bar{P} \infty$. Werthe der Axen im primitiven Oktaëder P, a : b : c :: 1,280 : 1,542 : 1. Winkel der Prismen, in der Ebene der Verticalaxe c und der kleinen Diagonale a, $\infty P : \infty P = 100^0\ 40'$; $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2 = 62^0\ 10'$; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 114^0\ 6'$. Spaltbar parallel $\infty \bar{P} \infty$).

γ. $C_{20} H_{14} N_2$, H Cl, 8 Hg Cl erhält man nach Wertheim [2]) als krystallinischen Niederschlag, wenn man die neutrale Auflösung des chlorwasserstoffsauren Nikotin mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid in Ueberschuss kalt behandelt. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in strahlenförmig gruppirten Nadeln.

δ. Ein cyanchlorquecksilbersaures Nikotin erhält man, wenn man zu einer neutralen Nikotinlösung in verdünnter Säure ungefähr das gleiche Volum einer gesättigten Lösung von Cyanquecksilber

---

1) Dauber, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV. 201.

2) Wertheim, Privatmittheilung.

setzt. Wenn die Mischung zu verdünnt ist, kann man sie durch Abdampfen concentriren, ohne dass sie sich zersetzt. Diese Verbindung krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden, büschelförmig gruppirten Prismen. Sie löst sich leicht ohne Zersetzung in kaltem und kochendem Wasser und Alkohol. Die Auflösung wird durch Kali nicht gefällt, weder kalt, noch warm. Wenn man dagegen die Krystalle mit Kalilösung befeuchtet, färben sie sich röthlich gelb. In Berührung mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sie Cyanwasserstoffsäure.

Bödeker fand in dieser Verbindung 60,85 Quecksilber, 17,76 Chlor und 2,46 Cyan, was $C_{20}H_{14}N_2$, 5 HgCl, HgCy entspräche. Er glaubt indessen, eine genauere Analyse würde das Verhältniss $C_{20}H_{14}N_2$, 4 HgCl, 2 HgCy geben.

Jodquecksilberverbindungen des Nikotin. — Man kennt zwei derselben.

α. $C_{20}H_{14}N_2$, 2 HgI. Farblose Blättchen, welche man nach Wertheim erhält, wenn man Nikotin mit Quecksilberjodid zusammenreibt, und die Masse mit siedendem Wasser behandelt. Das Nikotin erhitzt sich dabei so stark, dass es zum Theil verdampft.

β. $C_{20}H_{14}N_2$, 2 (HI, HgI). Es entsteht nach Bödeker, wenn man das Nikotin in verdünnter Jodwasserstoffsäure auflöst und eine Auflösung von Quecksilberjodid in Jodwasserstoffsäure zusetzt, bis der Niederschlag und die Trübung der Flüssigkeit bleibend wird. Das Salz krystallisirt nach einiger Zeit. Man kann die Mutterlauge nicht abdampfen, ohne dass sie sich zersetzt.

Es bildet kleine gelbliche Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Siedendes Wasser zersetzt sie unter Abscheidung einer harzigen Substanz von röthlich gelber Farbe, unlöslich in Kali.

Das *schwefelsaure Nikotin* ist eine nicht krystallisirbare Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Nach Schlösing entspricht die zu vollkommner Neutralisation des Nikotin erforderliche Menge der Schwefelsäure dem Verhältnisse 2 $C_{20}H_{14}N_2$, S_2O_6, 2 HO.

Sulpetersaures Nikotinsilber [1]). — Man kennt zwei derselben.

α. $C_{20}H_{14}N_2$, NO_6Ag. Farblose Prismen, welche man erhält, wenn man eine hinreichend verdünnte alkoholische Lösung von Niko-

1) Wertheim, Privatmittheilung.

tin mit einem Ueberschuss alkoholischer Lösung von Silbernitrat kalt zersetzt.

β. 2 $C_{20}H_{14}N_2$, NO_6Ag erhält man wie das vorige, aber unter Anwendung von überschüssigem Nikotin. Es scheidet sich aus einer verdünnten Auflösung durch freiwillige Verdunstung in schönen Prismen ab, welche dem monoklinischen System anzugehören scheinen.

Das *phosphorsaure Nikotin* krystallisirt aus einer syrupdicken Auflösung in breiten Blättern ähnlich dem Cholesterin.

Das *sauerkleesaure Nikotin* bildet in siedendem Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche Krystalle.

Das *essigsaure Nikotin* ist eine syrupartige, nicht krystallisirbare Masse.

Das *weinsaure Nikotin* ist ein leicht lösliches, in Körnern krystallisirendes Salz.

§ 2228. Das *Nikotianin* [1]) oder Tabaköl. — Hermbstädt beobachtete, dass man bei der Destillation der frischen oder getrockneten Tabakblätter mit einer kleinen Menge Wasser eine trübe Flüssigkeit erhält, auf deren Oberfläche sich nach einigen Tagen eine krystallinische Substanz abscheidet (8 Kilogramme Tabak liefern nur 0,5 Gramme, Posselt und Reimann).

Diese Substanz hat Aehnlichkeit mit dem Campher, ist flüchtig, unauflöslich in Alkohol und Aether. Ihr Geruch ist schwach, ähnlich dem des Tabakrauches; der Geschmack ist bitter aromatisch. Kali löst sie auf, verdünnte Säuren aber nicht.

Sie enthält:

	Barral.	Berechnet.
Kohlenstoff	71,52	71,87
Wasserstoff	8,23	8,33
Stickstoff	7,12	7,30
Sauerstoff	13,13	12,50
	100,00	100,00.

Barral giebt keine Formel an; die vorstehende Berechnung ist nach dem Verhältnisse $C_{46}H_{32}N_2O_6$ gemacht.

1) Hermbstädt, Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger XXXI. 442. — Posselt u. Reimann, Mag. f. Pharm. XXIV. 138. — Barral, Compt. rend. de l'Acad. XXI. 1374.

Nach demselben soll das Nicotianin durch Destillation mit Kali Nicotin liefern.

Gejodete Derivate des Nicotin.

§ 2229. Das *Jodnicotin* [1], $2\ C_{20}\ H_{14}\ N_2,\ 3\ I_2$ erhält man, wenn man die Auflösungen von Jod und von Nicotin mischt. Wenn dieselben concentrirt sind, so entwickelt sich bei der Einwirkung so viel Wärme, dass der Aether ins Kochen kommt und die Mischung gesteht nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei. Wenn man mit entsprechend verdünnten Lösungen arbeitet, scheidet sich die Verbindung langsam in schönen rubinrothen Nadeln ab.

Es schmilzt bei 100° ohne Veränderung. Man kann es selbst einer bedeutend höheren Temperatur aussetzen, ohne dass es sich zersetzt. Wenn man es dagegen mit Wasser erhitzt, so entwickelt es schon unter dem Siedepunkt des Wassers Joddämpfe.

In der Kälte als Pulver mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, scheidet es ölartiges Nicotin [2] ab, während zugleich ein Gemenge von Jodkalium und jodsaurem Kali entsteht.

Man kann es mit fein zertheiltem metallischem Zink in einer über der Lampe zugeschmolzenen Röhre auf 200° erhitzen, ohne dass es dabei verändert wird.

Cyan scheint ebenso wenig darauf einzuwirken.

Das *chlorwasserstoffsaure Jodnicotin*, $2\,C_{20}\,H_{14}\,N_2,\ 3\,I,\ 2\,HCl$ bildet schöne Blättchen von hellrubinrother Farbe. Man erhält es, wenn man eine sehr verdünnte alkoholische Auflösung von Jodnicotin schwach mit Chlorwasserstoffsäure sättigt und die Flüssigkeit ins Vacuum stellt.

Methyl-, Aethylderivate etc. des Nicotin.

§ 2230. Das Nicotin verbindet sich unmittelbar mit Brom- oder Jodäthyl (oder mit den Homologen dieser Aether), indem es Verbindungen bildet, welche denen des Teträthyl-Ammonium entsprechen, d. h. welche die Salze eines Ammonium darstellen, worin

1) Wertheim (1853), Privatmittheilung.

2) Die Identität dieses Körpers wurde durch die Analyse des chlorplatinsauren Salzes hergestellt.

1 Atom Wasserstoff durch Aethyl (oder seine Homologen) vertreten ist und 3 Atome Wasserstoff durch die Gruppirung $C_{10} H_7$ (*Nicotyl*).

Die Verbindungen des Aethyl-Nicotin (Aethyl-Nicotyl-Ammonium), welche Kekulé und Planta erhielten, sind:

Aethylnicotin-Hydrat . . .	$\left.\begin{matrix} N(C_{10} H_7)(C_4 H_5) O \\ H \end{matrix}\right\}$
Chlorplatinsaures Aethylnicotin	$\left.\begin{matrix} N(C_{10} H_7)(C_4 H_5) \\ Cl \end{matrix}\right\} Pt Cl_2$
Chlorgoldsaures Aethylnicotin	$\left.\begin{matrix} N(C_{10} H_7)(C_4 H_5) \\ Cl \end{matrix}\right\} Au Cl_3$
Jodäthylnicotin	$\left.\begin{matrix} N(C_{10} H_7)(C_4 H_5) \\ I \end{matrix}\right\}$

§ 2231. Die *Verbindungen des Methylnicotin* [1]) werden wie die Aethylnicotin-Verbindungen dargestellt.

Das *Methylnicotin-Hydrat* aus Jodmethylnicotin und frisch gefälltem Silberoxyd. Wird die Auflösung im Wasserbad abgedampft, so wird sie dunkel und lässt einen klebrigen Rückstand ohne Anzeigen von Krystallisation.

Die Auflösung dieser Base besitzt einen bitteren Geschmack, ist ohne Geruch und wirkt auf die Epidermis wie Aetzkali. Es hat eine stark alkalische Reaction und neutralisirt die Säuren vollkommen. Es fällt Kupfer- und Eisenoxydsalze und löst frisch gefällt Thonerde mit Leichtigkeit.

Seine Salze sind im Allgemeinen sehr leicht löslich in Wasser.

Das *Fluor-Methylnicotin* lässt sich nicht krystallisirt erhalten.

Das *Chlor-Methylnicotin* krystallisirt leicht.

Das *chlorplatinsaure Methylnicotin*, N $(C_{10} H_7)$ $(C_2 H_3)$ Cl, $Pt Cl_2$ ist ein Niederschlag, welcher sich in siedendem Wasser auflöst und beim Erkalten als krystallinisches Pulver abscheidet. Es ist etwas löslich in kaltem Wasser, aber unauflöslich in Alkohol.

Es enthält:

	Stahlschmidt.	Berechnet.
Kohlenstoff	23,85	23,9
Wasserstoff	3,44	3,32
Platin	33,03	32,77.

Das *chlorpalladigsaure Methylnicotin* schlägt sich beim Versetzen des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Palladiumchlorür nicht

---

1) Stahlschmidt (1854), Ann. der Chem. u. Pharm. XC. 222.

nieder; wenn man das Gemenge im Wasserbad abdampft, bleibt eine syrupartige Masse zurück, welche in Alkohol gelöst, Krystalle abscheidet.

Das *chlorgoldsaure Methylnicotin*, N (C_{10} H_7) (C_2 H_3) Cl, Au Cl_3 ist ein hellgelber Niederschlag, fast unauflöslich in Wasser und Alkohol.

Das *chlorquecksilbersaure Methylnicotin*, N (C_{10} H_7) (C_2 H_3) Cl, 4 Hg Cl ist ein Niederschlag, welcher sich in siedendem Wasser auflöst und krümmelige Krystalle absetzt. Es ergab bei der Analyse 59,47 Proc. Quecksilber (berechnet 59,39 Proc.)

Das *Jodmethylnicotin*, N (C_{10} H_7) (C_2 H_3) I. Ein Gemenge von Nicotin und Jodmethyl erhitzt sich lebhaft und gesteht beim Erkalten zur krystallinischen Masse. Man wäscht das Product mit Alkohol und krystallisirt es mit siedendem Wasser um. Es scheidet sich dann in glänzenden Krystallen ab.

Es wird durch Jodmethyl bei 100° in einer verschlossenen Röhre nicht angegriffen.

Das *schwefelsaure Methylnicotin* krystallisirt schwierig.

Das *salpetersaure Methylnicotin* ist sehr zerfliesslich und wird nur schwierig in krystallisirtem Zustand erhalten.

Das *Schwefelcyan-Methylnicotin* krystallisirt schwer.

Das *oxalsaure*, *essigsaure* und *weinsaure* Salz konnten noch nicht in krystallisirtem Zustand erhalten werden.

§ 2232. *Verbindungen des Aethylnicotin*[1]). — Das Nicotin und Jodäthyl wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander; die Einwirkung wird durch die Wärme sehr begünstigt. Um das Umherschleudern zu verhindern, verschliesst man das Gemenge in eine Röhre, und setzt diese etwa eine Stunde lang ins Wasserbad; die Masse gesteht, namentlich beim Erkalten, in gelben Krystallen. Man muss dabei einen Ueberschuss von Nicotin vermeiden; ausser den Krystallen von Jodäthylnicotin, liefert sie ein secundäres Product von rother Farbe, dessen Menge um so grösser, je länger die Einwirkung gedauert hat. Dieses Product setzt sich bei der Auflösung der Substanz in Wasser zum Theil als harzähnliches Pulver ab; wird die wässrige Lösung concentrirt, so gesteht

1) Kekulé u. Planta (1853), Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVII. 1.

sie zur strahlig krystallinischen Masse; wenn man in der Wärme arbeitet, liefert sie stets eine gewisse Menge des rothen Products.

Das Bromäthyl verhält sich wie das Jodäthyl zu Nicotin.

Das *Aethylnicotinhydrat* erhält man, wenn man Jod- oder Bromäthylnicotin mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt (Aetzkali scheidet die Base weder vom Jod-, noch vom Bromäthylnicotin); die filtrirte Flüssigkeit ist farblos, sehr alkalisch, ohne Geruch, aber sehr bitter; in concentrirtem Zustand wirkt es auf die Epidermis wie Aetzkali.

Die Auflösung des Aethylnicotinhydrats verhält sich zu Salzlösungen wie die fixen Alkalien; es verdrängt Ammoniak aus seinen Verbindungen und fällt die Schwermetalloxyde und alkalischen Erden.

Es zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an.

Es färbt sich allmälig beim Liegen an der Luft; man kann es durch Verdunsten (selbst im Vacuum) nicht concentriren, denn es bräunt sich dabei und scheidet braune dicke Tropfen ab, von durchdringendem Geruch nach faulen Fischen und wenig löslich in Wasser.

Die *Salze des Aethylnicotin* scheinen alle in Wasser auflöslich zu sein. Gallusgerbsäure fällt die Auflösung der Base nicht, aber die Pikrinsäure fällt daraus schwefelgelbe Flocken.

Das *Chloräthylnicotin* erhält man durch Verdunsten im Vacuum als strahlige Masse.

Das *chlorplatinsaure Aethylnicotin* enthält $N(C_{10}H_7)(C_4H_5)Cl, PtCl_2$. Die Auflösung der Base in Chlorwasserstoffsäure giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, anfangs gelb und flockig, nachher allmälig orange und krystallinisch werdend. Es löst sich in kochendem Wasser und fällt daraus beim Erkalten in rhomboïdischen Prismen von Orangefarbe nieder. Es ist fast unauflöslich in kochendem Alkohol und unauflöslich in Aether.

Es enthält:

	Kekulé u. Planta.			Berechnet.
Kohlenstoff	26,61	27,36	27,35	26,65
Wasserstoff	3,94	4,08	4,15	3,81
Platin	31,26	31,33	31,53	31,31.

Das *chlorpalladigsaure Aethylnicotin* wird nicht gefällt beim Versetzen der Auflösung der chlorwasserstoffsauren Base mit Palladiumchlorür, aber beim Abdampfen erhält man eine braune, gummiartige Masse, welche in Alkohol gelöst, beim Abdampfen grosse rhombische Tafeln von brauner Farbe giebt.

Das *chlorgoldsaure Aethylnicotin*, $N(C_{10}H_7)(C_4H_5)Cl, AuCl_3$ ist ein schwefelgelber Niederschlag, welcher durch Mischen von chlorwasserstoffsaurem Aethylnicotin mit Goldchlorid entsteht; aufgelöst in siedendem Wasser, scheidet es sich beim Erkalten in schönen goldgelben Nadeln ab.

Das *chlorquecksilbersaure Aethylnicotin*, $N(C_{10}H_7)(C_4H_5)Cl, 3HgCl$ entsteht durch Versetzen von chlorwasserstoffsaurem Salz mit Quecksilberchlorid, in weissen Flocken, welche allmälig zusammenbacken und in der Hitze schmelzen. Es löst sich in siedendem Wasser; die Auflösung scheidet mit der Zeit weisse Warzen ab.

Das *Bromäthylnicotin* erhält man durch Einwirkung von Bromäthyl auf Nicotin. Es bildet äusserst zerfliessliche und in absolutem Alkohol ziemlich leicht lösliche Krystalle.

Das *Jodäthylnicotin*, $N(C_{10}H_7)(C_4H_5)I$ entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Nicotin. Es bildet Krystalle, welche in trockner Luft verwittern. Es ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Man erhält es beim Erkalten seiner Auflösung in siedendem Alkohol, oder eines Gemenges von Nicotin, Jodäthyl und Alkohol in farblosen zu Warzen gruppirten Prismen. Es wird durch Aetzkali nicht zersetzt.

Der trocknen Destillation unterworfen, zersetzt es sich in Nicotin und Jodäthyl, während zugleich ein Theil des Salzes unverändert übergeht.

Das *schwefelsaure, salpetersaure und oxalsaure Aethylnicotin* erhält man in der Form eines dicken Syrups, worin man einige Krystalle bemerkt.

Das *essigsaure* Salz ist ganz unkrystallisirbar.

§ 2233. *Verbindungen des Amyl-Nicotin*[1]). — Das Hydrat

1) Stahlschmidt (1854), a. a. O.

wird wie seine Homologen dargestellt. Seine Auflösung fällt die Kupfer- und Eisenoxydsalze und löst Thonerdehydrat leicht auf.

Seine Salze scheinen sämmtlich unkrystallisirbar zu sein.

Das *chlorplatinsaure Amylnicotin*, $N (C_{10} H_7) (C_{10} H_{11}) Cl, Pt Cl_2$ ist ein gelber Niederschlag.

Das *Jodamylnicotin* erhält man, wenn man ein Gemenge von Nicotin und Jodamyl einige Tage im Wasserbad erhitzt.

Verschiedene, wenig bekannte Basen.

§ 2234. Das *Aconitin*[1]), $C_{60} H_{47} NO_{14}$ wurde 1833 von Hess im *Aconitum Napellus*, L. entdeckt, und scheint in allen scharfen Aconitarten vorzukommen.

Man kann es aus dem frischen Saft der Pflanze oder aus dem alkoholischen Auszug der getrockneten Blätter darstellen. In letzterem Falle setzt man Kalkhydrat zur alkoholischen Flüssigkeit, so dass das Aconitin frei wird; es bleibt im Alkohol gelöst. Man filtrirt, setzt verdünnte Schwefelsäure zum Filtrat und filtrirt den schwefelsauren Kalk ab. Die filtrirte Flüssigkeit ist eine alkoholische Auflösung von schwefelsaurem Aconitin; man nimmt den Alkohol durch Destillation weg, setzt Wasser zum Rückstand und schlägt das mehr oder weniger unreine Aconitin mit kohlensaurem Kali nieder. Der Niederschlag wird ausgepresst, in Alkohol gelöst, durch Thierkohle entfärbt und liefert nun eine Auflösung, welche das Aconitin beim Abdampfen abscheidet. Man reinigt dieselbe, indem man es abermals in Sulphat umwandelt, durch Kalkhydrat zersetzt und den Niederschlag mit Aether behandelt, welcher das Aconitin aufnimmt.

In reinem Zustand scheidet sich das Aconitin aus dem wässrigen Alkohol in weissen, pulvrigen Körnern ab, bisweilen auch als compacte, durchsichtige, glasige Masse. Es ist geruchlos, besitzt aber einen anhaltenden bitter scharfen Geschmack. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, mehr in siedendem, wovon es 50 Theile erfordert; die Auflösung zeigt sehr ausgesprochene alkalische Reaction. Es ist leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether.

---

1) Geiger, Ann. der Chem. u. Pharm. VII. 269. — Morson, Poggendorffs Ann. XLII. 175. — Planta, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV. 245.

Es enthält:

	Planta.			Berechnet.
Kohlenstoff	67,81	68,34	67,75	67,54
Wasserstoff	8,82	8,90	8,64	8,81
Stickstoff	3,31	3,59	,,	2,62
Sauerstoff	,,	,,	,,	21,01
				100,00.

Das Aconitin schmilzt bei 80° zur glasartigen Masse, ohne an Gewicht zu verlieren; auf 120° erhitzt, bräunt es sich und bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich.

Salpetersäure löst es auf, ohne sich zu färben. Schwefelsäure färbt es zuerst gelb, dann röthlich violett.

Jodtinctur bildet damit einen kermesbraunen Niederschlag.

Das Aconitin ist sehr giftig; $^1/_{50}$ Gran reicht hin, einen Sperling in wenig Minuten zu tödten, $^1/_{10}$ Gran tödtet ihn plötzlich; das Thier stirbt unter tetanischen Convulsionen. Es erweitert auch die Pupille.

Die *Salze des Aconitin* krystallisiren im Allgemeinen sehr schwierig, sind nicht zerfliesslich, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Alkalien fällen Aconitin aus der Auflösung.

Das *chlorwasserstoffsaure Aconitin* erhält man durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas auf das auf 100° erhitzte Aconitin, es scheint $C_{60}\ H_{47}\ NO_{14}$, 2 HCl (gefunden 13,41 Proc. Salzsäure, berechnet 12,84 Proc.) zu enthalten.

Das *chlorplatinsaure Aconitin* wird durch Versetzen einer Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Aconitin mit Platinchlorid nicht gefällt.

Das *chlorquecksilbersaure Aconitin* bildet ein weisses Gerinnsel, welches sich ziemlich leicht in Chlorwasserstoffsäure und in chlorwasserstoffsaurem Ammoniak auflöst.

Das *chlorsaure Aconitin*, $C_{60}\ H_{47}\ NO_{14}$, HCl, $Au\ Cl_3$ + 2 Aq. (?) ist ein gelblicher Niederschlag, unlöslich in Chlorwasserstoffsäure und enthält:

	Planta.		Berechnet.
Kohlenstoff	40,23	40,42	40,44
Wasserstoff	5,64	5,54	5,61
Gold	22,06	,,	22,08.

Das *phosphorsaure Aconitin* wird durch Versetzen des chlorwasserstoffsauren Aconitin mit phosphorsaurem Natron nicht gefällt.

Das *schwefelcyanwasserstoffsaure Aconitin* ist ein weisses Salz.

Das *pikrinsaure Salz* ist ein gelber Niederschlag, unlöslich in Ammoniak.

§ 2234ᵃ. Das *Agrostemmin* [1]. — Schulze hat diese Base aus den Samen der Kornrade (*Agrostemma Githago L., Lichnis Githago, Lam.* von der Familie der Caryophylleen). Man erschöpft diese Samen durch schwachen Alkohol, mit Essigsäure angesäuert, setzt Magnesia zu dem durch Abdampfen concentrirten Auszug und behandelt den getrockneten Niederschlag mit Alkohol.

Das Agrostemmin krystallisirt in schwach gelblichen, leicht schmelzbaren Blättchen und ist in Wasser wenig, in Alkohol aber leicht löslich, dem sie eine alkalische Reaction ertheilen.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es roth und zuletzt schwarz. Kochende Kalilösung entwickelt daraus Ammoniak; die Auflösung giebt hierauf mit Salzsäure einen weissen Niederschlag.

Die *Salze des Agrostemmin* sind zum Theil krystallisirbar.

Das *chlorplatinsaure Agrostemmin* ist ein röthlich brauner krystallinischer Niederschlag.

Das *chlörgoldsaure Agrostemmin* krystallisirt aus der alkoholischen Lösung langsam in gelben Körnern.

Das *schwefelsaure Agrostemmin* krystallisirt leicht, und löst sich auch leicht in siedendem Wasser und noch besser in Alkohol.

Das *phosphorsaure Agrostemmin* erhält man leicht als einen voluminösen Niederschlag.

§ 2235. Das *Atropin* [2] oder *Daturin*, $C_{34}H_{23}NO_6$, entdeckt im Jahre 1833 ungefähr zu gleicher Zeit von Geiger und Hess und von Mein, findet sich in allen Theilen der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*) und in den Samen des Stechapfels (*Datura Stramonium*).

---

1) Schulze, Archiv d. Pharm. LV. 298; LVI. 163. Im Auszug Ann. der Chem. u. Pharm. LXVIII. 350.

2) Geiger (1833), Ann. der Chem. u. Pharm. VII. 269. — Mein, ebenda VI. 67. — Liebig, ebenda VI. 66. — Brandes, ebenda I. 68. — Richter, Journ. f. prakt. Chem. XI. 29. — Rabourdin, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXX. 381. — Planta, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIV. 245.

Um es auszuziehen, erschöpft man mit starkem Alkohol die Belladonnawurzel, lässt den Auszug einige Stunden lang mit Aetzkalk stehen, filtrirt und übersättigt schwach mit Schwefelsäure; der Alkohol wird unter schwachem Erwärmen verdampft, die Flüssigkeit allmälig mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali versetzt und filtrirt, sobald die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben. Das Atropin krystallisirt dann nach Verlauf einiger Zeit; man reinigt es durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol. Bei dieser Arbeit muss man es so viel als möglich vermeiden, die Substanz zu sehr zu erhitzen, denn das Atropin verändert sich leicht.

Rabourdin bewirkt die Extraction des Atropins mittelst Chloroform. Man nimmt frische Belladonna zur Zeit, wo sie zu blühen *beginnt*, zerreibt sie, presst den Saft aus, erhitzt auf 80 oder 90°, um den Eiweissstoff zu coaguliren und filtrirt. Nach dem Erkalten des geklärten Saftes, setzt man vier Gramm Aetzkali und 30 Gramm Chloroform per Liter zu, rührt das Ganze eine Minute lang um und überlässt es der Ruhe. Nach einer halben Stunde hat sich das Chloroform beladen mit Atropin abgesetzt und hat das Ansehen eines grünlichen Oels; man wäscht es und destillirt bis alles Chloroform übergegangen ist. Der Rückstand in der Retorte wird mit etwas durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser aufgenommen, welches das Atropin auflöst unter Zurücklassung einer grünen harzigen Substanz. Man fällt die schwefelsaure Auflösung durch kohlensaures Kali und lässt das gefällte Atropin aus Alkohol krystallisiren.

Bouchardat[1]) hat vorgeschlagen, den Belladonnaauszug durch eine wässrige Auflösung von Jod in Jodkalium, den Niederschlag durch Zink und Wasser zu zersetzen, das Zink durch kohlensaures Alkali abzuscheiden und das Atropin mit Alkohol auszuziehen.

Das Atropin krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln; oft erhält man es durch langsames Verdunsten der alkoholischen Auflösung als durchsichtige glasähnliche Masse. Es ist schwer löslich in Wasser (wovon es bei gewöhnlicher Temperatur 299 Th. erfordert, Planta), Alkohol löst es leicht, Aether weniger gut. An der Luft verdunstet, ändern sich die Auflösungen theilweise und nehmen einen ekelhaften Geruch an. Es ist stark

---

1) Bouchardat, Gazette médic. de Paris 1848. S. 901.

alkalisch und von stark bitterem Geschmack. Es schmilzt bei 90° und verflüchtigt sich bei 140° unter theilweiser Zersetzung.

Es enthält:

		Planta[1]).						
	Liebig.	a	a	a	b	b	b	Berechnet.
Kohlenstoff	70,08	70,22	69,72	70,74	69,04	69,30	69,55	70,58
Sauerstoff	7,83	8,37	8,00	8,31	8,04	8,12	7,86	7,95
Stickstoff	4,83	5,52	5,26	,,	4,93	5,65	,,	4,84
Wasserstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	16,60
								100,00.

Die Säuren lösen im Allgemeinen das Atropin leicht auf und bilden damit krystallisirbare Verbindungen, welche sich rasch an der Luft färben.

Chlorsäure löst es auf, scheidet aber die Basis bei freiwilliger Verdunstung unverändert wieder ab. Salpetersäure greift es in der Wärme an unter Entwicklung rother Dämpfe.

Chlor wirkt nicht energisch darauf ein; es bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche viel chlorwasserstoffsaures Atropin enthält. Jodtinctur färbt es braun.

Das Atropin hat auf den thierischen Organismus eine sehr heftige Einwirkung; es bewirkt Zusammenschnürung des Schlundes, ein Gefühl von Trockenheit im Munde, Schwindel, Kopfschmerz und selbst den Tod. Es erweitert die Pupille sehr anhaltend.

Die *Salze des Atropins* erhält man leicht in krystallisirtem Zustand; sie sind bitter, scharf und giftig; in reinem Zustande geruchlos. Sie sind an der Luft unveränderlich, meist auflöslich in Wasser und Alkohol, unauflöslich in reinem Wasser; sie färben sich schon beim Siedepunkt des Wassers.

Kali, Ammoniak und die kohlensauren Salze fällen die Atropinsalze nur in sehr concentrirtem Zustande; der Niederschlag löst sich leicht in Ueberschuss von Alkali. Phosphorsaures Natron, Jodkalium und Schwefelcyankalium fällen die Atropinsalze nicht.

Gerbsäure fällt die Atropinsalze nur nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure.

---

1) Planta's Analysen wurden angestellt: a. mit dem Atropin der Belladonna, b. mit dem des Stechapfels (Daturia).

Das *chlorwasserstoffsaure Atropin* krystallisirt büschelförmig, die Krystalle sind unveränderlich an der Luft (Geiger); nach Planta krystallisirbar.

Das *chlorplatinsaure Atropin* ist ein pulveriger Niederschlag, der sogleich zusammenbackt; es ist sehr leicht löslich in Chlorwasserstoffsäure.

Das *chlorquecksilbersaure Atropin* wird nur aus sehr concentrirten Auflösungen gefällt.

Das *chlorgoldsaure Atropin*, $C_{34} H_{23} NO_6$, HCl, Au Cl_3 schlägt sich als gelbes Pulver nieder, welches allmälig krystallinisch wird, wenn man eine concentrirte Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Atropin langsam in eine verdünnte Auflösung von Goldchlorid einträgt, indem man das Gemenge fortwährend dabei umrührt, um ein Zusammenbacken des Niederschlages zu verhüten. Es ist in Wasser wenig auflöslich und enthält:

	Planta [1]).			Berechnet.
Kohlenstoff	31,50	32,07	32,75	32,45
Wasserstoff	3,85	4,12	4,43	3,81
Gold	31,39	31,39	31,36	31,29.

Das *schwefelsaure Atropin* krystallisirt leicht in platten, farblosen, perlmutterglänzenden, büschel- oder sternförmig gruppirten Nadeln (Geiger); es ist sehr leicht auflöslich. (Planta gelang die Krystallisation nicht.)

Das *salpetersaure Atropin* bildet eine syrupartige, zerfliessliche Masse.

Das *essigsaure Atropin* erhält man in perlmutterglänzenden, sternförmig gruppirten Prismen; es ist unveränderlich und leicht löslich; wenn man es zu wiederholten Malen auflöst, verliert es zuletzt etwas Essigsäure (Geiger).

Das *weinsaure Atropin* ist eine syrupartige Masse, welche die Berührung mit Luft feucht macht.

Das *pikrinsaure Atropin* ist ein gelber pulvriger Niederschlag.

§ 2236. Das *Bebirin*[2]), $C_{38} H_{21} NO_6$. — Dieser Name wurde

1) a. aus Belladonna-Atropin dargestelltes Salz; b. aus dem Daturin dargestellt.

2) D. Maclagan, Ann. der Chem. u. Pharm. XLVIII. 106. — D. Maclagan u. Tilley, ebenda LV. 105; und Philos. Magaz. and Journ. of Science XXVII.

von Dr. Rodie von Demerara einer organischen Base gegeben, welche er in einem Baume des englischen Guyana fand, der in dem Lande unter dem Namen *Bebeeru* bekannt ist und den Schomburgh als eine Art Nectandra erkannt hat. Die Bewohner von Guyana benützen diese Base statt Chinin zur Vertreibung des Fiebers.

Nach den Versuchen von Maclagan ist das Bebirin von Rodie ein Gemenge von zwei Alkalien (*Bebirin* und *Sepirin*).

Maclagan und Tilley empfehlen folgende Methode zur Darstellung des Bebirin. Man erschöpft die Rinde des Bebeeru durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, dampft ab, filtrirt und fällt mit Ammoniak. Es entsteht ein Präcipitat aus Bebirin, Sepirin und Gerbsäure. Man trocknet, löst in angesäuertem Wasser und entfärbt die Lösung mit Thierkohle. Die Auflösung abermals durch Ammoniak zersetzt, giebt einen fast farblosen Niederschlag von Bebirin mit Sepirin. (Da man stets eine gewisse Menge der Base durch die Behandlung mit Thierkohle verliert, so ist es vorzuziehen, ersteren Niederschlag noch feucht mit Bleioxyd oder Kalkhydrat zusammenzureiben, das Gemenge im Wasserbad zu trocknen, die beiden Basen mit Alkohol auszuziehen und die alkoholische Lösung abzudampfen.) Um beide Basen zu trennen, erschöpft man sie mit Aether: dieser bemächtigt sich des Bebirin unter Zurücklassung des Sepirin [1]) in unlöslichem Zustand.

Nach Planta ist das auf vorstehende Weise dargestellte Bebirin noch nicht vollkommen rein und löst sich nicht vollständig auf. Um es zu reinigen, behandelt man es mit Essigsäure, filtrirt, setzt essigsaures Blei zu und fällt mit Aetzkali; man wäscht den Niederschlag gut mit kaltem Wasser und nimmt ihn in Aether auf. Die ätherische Auflösung lässt beim Verdunsten das Bebirin als hellgelben Syrup zurück; man löst dieses in einer kleinen Menge starken Alkohol und trägt die alkoholische Lösung tropfenweise in viel Wasser

186. — Planta, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVII. 333 u. Journ. f. prakt. Chem. LII. 287.

1) Das *Sepirin* erscheint beim Abdampfen seiner alkoholischen Auflösung als harzartige durchsichtige Masse von dunkelbrauner Farbe, welche sich vom Glase in Schuppen trennt; es löst sich leicht in Alkohol, selbst in wässrigem und ist sehr wenig in Wasser löslich. Die Salze dieser Base lassen beim Abdampfen eine amorphe, olivenbraune Masse zurück.

unter fortwährendem Umrühren; das Bebirin scheidet sich dann als flockiger Niederschlag ab.

Nach dem Trocknen bildet das Bebirin ein amorphes, farb- und geruchloses, an der Luft unveränderliches, durch Reiben elektrisch werdendes Pulver. Es ist leicht löslich, besonders in der Wärme, in Alkohol und Aether; es ist fast unauflöslich in Wasser. Die Auflösung zeigt alkalische Reaction und besitzt einen sehr anhaltenden bitteren Geschmack.

Das Bebirin enthält:

	Maclagan u. Tilley.		*Planta.*			Berechnet.
Kohlenstoff	71,71	71,11	73.06	72,85	72.82	73,31
Wasserstoff	6,62	6,22	6,80	6,90	6,89	6,75
Stickstoff	5,49	,,	4,53	,,	,,	4,50
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	15,44
						100,00.

Das Bebirin schmilzt bei 198° zur glasigen Masse, welche sich bei höherer Temperatur zersetzt.

Es zersetzt sich leicht mit Essig- und Salzsäure, indem es bittre, nicht krystallisirbare Salze bildet. Durch verdünnte Salpetersäure wird es aus seinen Auflösungen gefällt.

Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure verwandelt es sich in eine gelbe pulvrige Substanz. Beim Erhitzen mit Chromsäure liefert es ein schwarzes Harz.

Wenn man es mit Aetzkali erhitzt, liefert es kein Chinoleïn.

Das *chlorwasserstoffsaure Bebirin* ist in Wasser leicht löslich. Die ätzenden oder kohlensauren Alkalien fällen daraus die Basis in weissen Flocken, wenig löslich in Ueberschuss des Fällungsmittels.

Das *chlorquecksilbersaure Bebirin* fällt beim Versetzen von chlorwasserstoffsaurem Bebirin mit Quecksilberchlorid nieder; eine kleine Menge Salzsäure oder Salmiak vermehrt den Niederschlag; aber ein Ueberschuss beider Körper löst ihn auf.

Das *chlorplatinsaure Bebirin*, $C_{38} H_{21} NO_6$, HCl, $PtCl_2$ (bei 120°) ist ein blass orangegelber, nicht krystallinischer Niederschlag, nicht löslich in Chlorwasserstoffsäure.

Es enthält:

	Maclagan u. Tilley.			Planta.				Berechnet.
Kohlenstoff	42,47	,,	,,	43,82	44,08	44,08	44,38	44,08
Wasserstoff	4,21	,,	,,	4,49	4,57	4,41	4,37	4,25
Stickstoff	2,61	,,	,,	2,71	,,	,,	,,	2,70
Platin	19,04	19,24	20,24	19,1	18,8	18,8	,,	19,08.

Das *chlorgoldsaure Bebirin* ist ein braunrother Niederschlag.

Das *schwefelcyanwasserstoffsaure Bebirin* ist ein weisser Niederschlag.

Das *pikrinsaure Bebirin* ist ein gelber Niederschlag.

Das *Berberin* [1], $C_{42} H_{19} N O_{10}$ (?) ist der Farbstoff des Sauerdorns (*Berberis vulgaris*) und findet sich auch in beträchtlicher Menge in der Colombowurzel (*Cocculus palmatus*, *D. C.*).

Man erschöpft die Sauerdornwurzel mit siedendem Wasser; concentrirt den Auszug durch Abdampfen und behandelt ihn mit Alkohol von 82 Proc.; man trennt die unauflöslichen Theile durch Filtriren von der alkoholischen Flüssigkeit, destillirt den grössten Theil des Alkohols ab und überlässt den Rückstand der Ruhe an einem kühlen Ort. Es setzen sich gelbe Krystalle von Berberin ab, welche man durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder siedendem Alkohol reinigt. Die Sauerdornwurzel enthält ungefähr 1,3 Proc. Berberin.

Um das Berberin aus der Colombowurzel zu erhalten, behandelt man den getrockneten alkoholischen Auszug derselben mit Kalkwasser, filtrirt, neutralisirt mit Salzsäure, filtrirt abermals und versetzt das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure; nach Verlauf von einigen Tagen scheidet es einen krystallinischen Absatz von chlorwasserstoffsaurem Berberin ab. Man löst das Salz in wenig Alkohol und fällt mit Aether (Bödeker).

Das Berberin bildet kleine seidenglänzende Nadeln oder kleine hellgelbe, concentrisch gruppirte Prismen. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich und erfordert davon 500 Theile bei 12°; kochendes Wasser dagegen löst es leicht auf, kalter Alkohol wenig, siedender dagegen mit Leichtigkeit. Fette und ätherische Oele lösen es nur in kleiner Menge. Es verliert bei 100° Krystallwasser.

---

1) Buchner, Vater u. Sohn (1837), Ann. der Chem. u. Pharm. XXIV. 228. — Bödeker, ebenda LXVI. 384; LXIX. 40. — Kemp, Chemic. Gazette 1847, 209. — J. Perrins, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIII. 276.

Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Berberin: $C_{42}H_{19}NO_{10} + Aq.$ (?).

	(Fleitmann).		Berechnet.
Kohlenstoff	67,35	66,66	67,4
Wasserstoff	5,67	5,68	5,3
Stickstoff	,,	,,	3,7
Sauerstoff	,,	,,	23,6
			100,0.
Krystallwasser bei 100° entwichen		19,26	19,4 (10 Aq.).

Nach den angeführten Bestimmungen enthielt das krystallisirte Berberin 11 Atome Wasser, wovon nur 10 bei 100° austreten. Dies ist vorerst durch neue Beobachtungen zu bestätigen, und es erscheint mir um so zweifelhafter, als man nach Fleitmann[1]) das Berberin bis zum Schmelzen erhitzen kann, ohne dass es an Gewicht verliert. Stärker erhitzt, entwickelt es gegen 200° gelbe riechende Dämpfe, welche sich zu einem festen, in Alkohol sehr leicht, in Wasser aber nicht löslichen Körper verdichten; es bleibt ein reichlicher Rückstand von Kohle.

Ammoniak färbt das Berberin gelblich braun und löst es allmälig in demselben Verhältnisse wie Wasser.

Wenn man das Berberin mit einer Auflösung von Aetzkali kocht, schmilzt es und geht in eine harzartige Masse über, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Nach Bödeker erhält man Chinoleïn, wenn man das Berberin mit Kalkmilch oder Bleioxydhydrat destillirt.

Der grösste Theil der Mineralsäuren, mit Ausnahme der Salzsäure, bildet mit dem Berberin in Wasser schwer lösliche Verbindungen. Man kann mehrere Salze durch Zersetzen des chlorwasserstoffsauren Berberin mit Kalisalzen erhalten.

Das *chlorwasserstoffsaure Berberin* krystallisirt in feinen gelben Nadeln, welche im Wasserbad ihr Krystallwasser verlieren. Die Krystalle scheinen 4 Atome Krystallwasser zu enthalten. Das bei 110° getrocknete Salz hat bei der Analyse ergeben:

---

1) Fleitmann nimmt folgende Formeln an:

Krystallisirtes Berberin . . .	$C_{42}H_{18}NO_9 + 12\,Aq.$
Bei 120° getrocknetes Berberin	$C_{42}H_{18}NO_9 + 2\,Aq.$

	Fleitmann.		Bödeker.	Berechnet.
Kohlenstoff	62,81	62,49	62,70	62,68
Wasserstoff	5,44	5,67	5,07	4,97
Stickstoff	3,56	3,65	,,	3,48
Chlor . .	9,01	8,78	9,06	8,95
Sauerstoff	,,	,,	,,	19,92
				100,00.
Krystallwasser, bei 100° entwichen	8,65		,,	8,22 (4 Aq.).

Wenn man mit Schwefel gesättigtes Schwefelwasserstoffammoniak zu chlorwasserstoffsaurem Berberin setzt, so bildet sich sogleich ein braunrother Niederschlag von stinkendem Geruch. Es ist eine Schwefelverbindung, deren wässrige Lösung die Bleisalze roth fällt.

Wenn man eine heisse alkoholische Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Berberin mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Leimsüss versetzt, so scheidet sich beim Erkalten eine Masse von feinen orangegelben, in Wasser schwer löslichen Nadeln ab, welche $C_{42} H_{19} N O_{10}$, $H Cl$, $C_4 H_5 N O_4$ (?) enthält.

Das *chlorplatinsaure Berberin* ist ein gelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Bei 100° getrocknet scheint er $C_{42} H_{19} N O_{10}$, $H Cl$, $Pt Cl_2$ zu enthalten:

	Fleitmann.		Bödeker.		G. Kemp.	Perrins.	Berechnet.
Kohlenstoff	44,44	44,35	45,17	,,	46,23	,,	44,0
Wasserstoff	3,42	3,58	3,92	,,	3,68	,,	3,4
Platin	18,11	,,	17,04	17,58	18,05	17,55	17,3.

Das *chlorsaure Berberin*, $C_{46} H_{19} N O_{10}$, $Cl H O_6$ (?) erhält man als einen gelben voluminösen Niederschlag, wenn man das chlorwasserstoffsaure Berberin mit einer Auflösung von chlorsaurem Kali versetzt. Der in Salzlösung, selbst in verdünnter, schwer lösliche Niederschlag löst sich ziemlich leicht in reinem Wasser auf. Man kann ihn aus Alkohol krystallisiren lassen.

Das *salpetersaure Berberin*, $C_{42} H_{19} N O_{10}$, $N H O_6$ (?) erscheint in gelben Krystallen, wenig löslich in kaltem Wasser.

Das *zweifach schwefelsaure Berberin*, $C_{42} H_{19} N O_{10}$, $S_2 O_6$, $2 H O$ (?) bildet kleine gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Es scheidet sich beim Versetzen einer verdünnten Auflösung

von chlorwasserstoffsaurem Berberin mit Schwefelsäure nach einiger Zeit ab.

Das *zweifach chromsaure Berberin*, $C_{42} C_{19} N O_{10}$, $Cr_2 O_6$, 2 HO (?) scheidet sich als voluminöser hellgelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag ab, wenn man eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Berberin mit einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali versetzt. Das Salz ist in Schwefelsäure und Salzsäure leicht löslich. Es verliert bei 100° nichts an Gewicht. Wenn man es sehr stark erhitzt, zersetzt es sich bei einem gewissen Punkte mit Heftigkeit, indem es denselben gelben Körper in namhafter Menge entwickelt, den man bei der trocknen Destillation des Berberin beobachtet.

§ 2238. Das *Chelerythrin*[1]) (nach der rothen Farbe seiner Salze so genannt) findet sich im Milchsafte des gemeinen Schöllkrautes (*Chlidonium majus*); Wurzeln und Früchte, die noch nicht die Reife erlangt, enthalten mehr davon als die Blätter. Probst fand es auch in der Wurzel des gemeinen Hornmooses (*Glaucium luteum*); die Blätter desselben lieferten es nicht.

Zur Darstellung des Chelerythrin erschöpft man die Wurzel des Schöllkrauts mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser und fällt den Auszug mit Ammoniak. Man wäscht und presst den Niederschlag aus, löst ihn noch feucht in Alkohol, welcher Schwefelsäure enthält. Man setzt Wasser zur alkoholischen Auflösung, destillirt den Alkohol bei mässiger Wärme ab und fällt die wässrige Lösung durch Ammoniak.

Nachdem man den erhaltenen Niederschlag getrocknet hat, reibt man ihn mit Aether an, welcher vorzüglich Chelerythrin auflöst. Die ätherische Lösung lässt einen klebrigen Rückstand, den man mit sehr wenig schwacher Salzsäure aufnimmt, so dass eine gewisse Menge Harz in unauflöslichem Zustand zurückbleibt. Man dampft die salzsaure Lösung zur Trockne ab und wäscht den Rückstand mit Aether, welcher das chlorwasserstoffsaure Chelerythrin in unauflöslichem Zustande zurücklässt. Man löst dasselbe in der möglich kleinsten Menge kaltem Wasser, welche gewöhnlich eine

1) Probst (1839), Ann. der Chem. u. Pharm. XXIX. 120; XXXI. 250. — Das Chelerythrin ist wahrscheinlich identisch mit dem Sanguinarin (§ 2256), mit dem es viele Eigenschaften gemein hat.

gewisse Menge chlorwasserstoffsaures Chelidonin ungelöst lässt. Man dampft das salzsaure Chelerythrin zur Trockne ab und löst den Rückstand in so viel Wasser, dass etwas salzsaures Chelidonin zurückbleibt. Endlich krystallisirt man es aus absolutem Alkohol.

Man kann auch die Auflösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak fällen, den Niederschlag trocknen und in Aether lösen. Die ätherische Lösung lässt das Chelerythrin beim Verdunsten zurück.

Das Chelidonin enthält nur sehr wenig Chelerythrin; 1 Kilogramm giebt nur einige Decigramme.

Das Chelerythrin scheidet sich auf Zusatz von Alkalien zu diesen Salzen als Gerinnsel ab. Dieses giebt bei gelinder Wärme getrocknet ein Pulver, welches heftiges Niesen erregt. Es erweicht bei 65° wie ein Harz. Es ist unauflöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und Aether; absoluter Alkohol scheidet es beim Verdunsten in krystallinischen Warzen ab; die ätherische Auflösung lässt es als pechartige Masse zurück. Die alkoholische Lösung hat einen sehr scharfen Geschmack.

In eine Säure getragen färbt sie das Chelerythrin schön orangeroth; die Salze, welche man so erhält, sind von derselben Farbe und grösstentheils auflöslich in Wasser. Sie haben einen scharfen Geschmack und sind, selbst in kleiner Menge, giftig.

Gallustinctur fällt die Salze des Chelerythrin, der Niederschlag ist auflöslich in Alkohol.

Das *chlorwasserstoffsaure Chelerythrin* bildet rothe Krystalle, auflöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Auflösung wird durch concentrirte Salzsäure roth gefällt; der Niederschlag löst sich in reinem Wasser wieder auf.

Das *schwefelsaure Chelerythrin* krystallisirt schwierig; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Das *phosphorsaure Chelerythrin* krystallisirt leichter als das schwefelsaure, es ist auflöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Das *essigsaure Salz* ist sehr leicht auflöslich in Wasser und Alkohol.

Das *chelidonsaure Chelerythrin* ist gleichfalls sehr auflöslich in Wasser und Alkohol.

§ 2239. Das *Chelidonin* [1], $C_{40}H_{19}N_3O_6$ (?) findet sich in allen Theilen des gemeinen Schöllkrauts, namentlich in der Wurzel.

Probst erschöpft die Wurzel mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser, fällt den Auszug durch Ammoniak und löst den Niederschlag in mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol; man destillirt den Alkohol ab und fällt den wässrigen Rückstand abermals mit Ammoniak. Dieses scheidet ein Gemenge von Chelidonin und Chelerythrin ab, das man in Aether aufnimmt, um vorzüglich das Chelerythrin aufzulösen; man löst den Rückstand in der kleinsten Menge mit Schwefelsäure versetzten Wassers und fügt zur Auflösung ihr doppeltes Volum concentrirter Salzsäure. Die Flüssigkeit setzt dann nach einiger Zeit einen körnigen Niederschlag von salzsaurem *Chelidonin* ab, den man kalt wäscht und digerirt mit ammoniakalischem Wasser; so wird das Chelidonin frei. Man krystallisirt es aus starkem Alkohol. Da man viel Alkohol zur Auflösung braucht, so kann man auch Essigsäure nehmen, indem die Auflösung des essigsauren Salzes die Base beim Verdunsten abscheidet.

Das Chelidonin erscheint in kleinen, farblosen Tafeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Es schmilzt bei 130° zum farblosen Oel und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Die Krystalle enthalten 4,91 Proc. = 2 Atome Krystallwasser, welche sich bei 100° vollständig abscheiden.

Zusammensetzung des Chelidonin, bei 100° getrocknet: $C_{40}H_{19}N_3O_6$ (?).

	Will [2]			Berechnet.
Kohlenstoff	68,14	67,83	67,37	68,76
Wasserstoff	5,62	5,65	5,60	5,44
Stickstoff	12,19	,,	,,	12,09
Sauerstoff	,,	,,	,,	13,71
				100,00.
Krystallwasser	5,13	4,65	,,	4,91 (2 Aq.).

Das Chelidonin löst sich leicht in Säuren und bildet damit Salze, welche Lakmuspapier röthen und einen bittern Geschmack be-

1) Godefroy (1824), Journ. de Pharm. Decemb. 1824. — Probst, Ann. der Chem. u. Pharm. XXIX. 123. — Reuling, ebenda XXIX. 131. — Will, ebenda XXXV. 113.

2) Will nimmt für das Chelidonin die Formel $C_{40}H_{20}N_{30}O_6$.

sitzen. Die Verbindungen des Chelidonins mit schwachen Säuren zersetzen sich schon theilweise beim Abdampfen.

Das Ammoniak erzeugt in den Chelidoninsalzen ein voluminöses Gerinnsel, welches sich nach einiger Zeit zusammenzieht und körnig krystallinisch wird. Gallustinctur fällt sie gleichfalls.

Nach Probst sind die Auflösungen des Chelidonin nicht giftig.

Das *chlorwasserstoffsaure Chelidonin* ist ein krystallisirbares Salz, in Wasser wenig löslich, wovon es 325 Th. bei 18° erfordert.

Das *chlorplatinsaure Chelidonin*, $C_{40}H_{19}N_3O_6$, HCl, $PtCl_2$, scheidet sich als anfangs flockiger, nachher körniger Niederschlag, wenn man eine verdünnte Auflösung von salzsaurem Salz mit Platinchlorid versetzt.

Es enthält:

	Will.		Berechnet.
Platin	17,42	17,60	17,77.

Das *salpetersaure Chelidonin* ist ein krystallisirbares Salz, schwer auflöslich in Wasser.

Das *schwefelsaure Chelidonin* krystallisirt leicht bei freiwilligem Verdunsten seiner Auflösung in absolutem Alkohol; es ist unauflöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es schmilzt zwischen 50 und 60°.

Das *phosphorsaure Chelidonin* krystallisirt leicht; es ist leicht auflöslich in Wasser und Alkohol.

Das *essigsaure Chelidonin* erhält man durch Zersetzung von schwefelsaurem Chelidonin und essigsaurem Baryt als ein in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Salz. Es trocknet theilweise zur gummiartigen Masse ein. Wenn man das Chelidonin in Essigsäure auflöst, trennt sich ein Theil der Base beim Abdampfen der Auflösung.

§ 2240. Das *Colchicin*, von Pelletier und Caventou[1]) anfangs mit Veratrin verwechselt, wurde von letzterem 1838 durch Geiger und Hesse unterschieden. Es findet sich in allen Theilen der Herbstzeit-

---

1) Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XIV. 69. — Geiger, Ann. der Chem. u. Pharm. VII. 269.

lose (*Colchicum autumnale*) und wahrscheinlich auch in andern Arten des Colchicum.

Zu seiner Darstellung erschöpft man das Pulver der Colchicumsamen mit durch Schwefelsäure angesäuertem Alkohol in der Wärme; man setzt Kalk zum Auszug; man sättigt die filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelsäure und destillirt den Alkohol ab. Die wässrige Flüssigkeit wird concentrirt und durch überschüssiges kohlensaures Kali zersetzt, man trocknet den Präcipitat, löst ihn in absolutem Alkohol, entfärbt durch Thierkohle und dampft die filtrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme ab. Es wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die Blüten und die im Juli gesammelten Wurzeln liefern gleichfalls Colchicin.

Es krystallisirt aus seiner Auflösung in wässrigem Alkohol in farblosen Prismen oder Nadeln, es ist bitter, giftig und bewirkt selbst in kleiner Gabe Brechen und Durchfall; $^1/_6$ Gran reicht hin, eine Katze in 12 Stunden zu tödten. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, wie auch in Wasser und Aether. Es ist schwach alkalisch, unveränderlich an der Luft und schmelzbar in gelinder Wärme.

Concentrirte Salpetersäure färbt es blau oder dunkel violett; diese Färbung geht allmälig in's Olivengrüne und Gelbe. Schwefelsäure färbt es braungelb und nicht violett, wodurch es sich vom Veratrin unterscheidet.

Das Colchicin neutralisirt die Säuren vollständig und zeigt selbst eine ziemlich starke Sättigungscapacität, obgleich es schwach alkalisch auf Reagenzpapier wirkt.

Die Colchicinsalze krystallisiren grösstentheils, sie sind unveränderlich an der Luft, sehr bitter und scharf. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol; ihre wässrige Auflösung verhält sich zu den Reagentien wie die Lösung des Colchicin. Die Mineralalkalien fällen daraus die Base; wenn sie jedoch sehr verdünnt sind, haben sie keine Einwirkung.

Jodtinctur, Platinchlorid und Galläpfelaufguss fällen die Colchicinsalze.

§ 2241. Das *Corydalin* wurde von Wackenroder[1]) in der Wurzel des knolligen Erdrauchs (*Corydalis bulbosa, C. fabacea*)

---

1) Wackenroder (1826), Archiv v. Karsten VIII. — Peschier, Neues Journ. v. Trommsdorff XVII. 80. — Winckler, Pharm. Centralbl. 1832 S. 301.

entdeckt. Sie ist gleichfalls in der Osterluzeiwurzel (*Aristolochia serpentaria L.*) enthalten. Um es auszuziehen, pulvert man die Erdrauchwurzel gröblich und macerirt sie einige Tage in Wasser; man erhält so einen dunkelrothen Aufguss, der Lackmuspapier röthet. Man filtrirt und setzt so viel Alkali zu, dass es Lackmus leicht bläut. Es entsteht dann ein reichlicher grauer Niederschlag, den man auf einem Filter sammelt. Die zurückbleibende Wurzel unterwirft man einer neuen Maceration in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, es löst sich dann eine neue Menge von Corydalin auf, welche man mit Alkali fällt, ohne es jedoch mit dem zuerst erhaltenen Niederschlag zu mengen, denn es ist schwieriger zu reinigen. Man trocknet den Niederschlag und kocht ihn mit Alkohol bis zur Erschöpfung; hierauf destillirt man den grössten Theil des Alkohols ab. Bisweilen scheidet der Rückstand beim Erkalten etwas Corydalin in Krystallen ab; man dampft zur Trockne ab und versetzt es mit sehr verdünnter Schwefelsäure, welche das Corydalin auflöst und ein grünes Harz als unlöslich zurücklässt. Man fällt die Lösung durch ein Alkali, bringt aber die ersten noch harzigen Portionen bei Seite; nachdem man dieselben abfiltrirt hat, fährt man fort, mit Alkali zu fällen. Man erhält so das Corydalin fast farblos.

Winkler giebt folgendes Verfahren an: Man macht die Erdrauchwurzel zu Brei, presst aus, bringt durch Erhitzen zum Gerinnen, filtrirt, versetzt mit Bleizucker, bis nichts mehr gefällt wird; man filtrirt, fällt den Ueberschuss des Bleisalzes durch Schwefelsäure, filtrirt abermals und fällt durch Ammoniak; man wäscht den Niederschlag, trocknet, löst ihn in 12 bis 16 Theilen Alkohol von 80 Proc.; man behandelt hierauf die Flüssigkeit mit Knochenkohle, filtrirt beiss und dampft bei gelinder Wärme ab. Während des Abdampfens gesteht das Corydalin als krystallinisches Pulver. Der Zusatz einer zureichenden Menge Wasser schlägt das Corydalin in pulvrigem Zustand nieder.

Um das Corydalin aus der Osterluzeiwurzel darzustellen, digerirt man dieselbe 3 Tage mit ihrem achtfachen Gewicht Wasser, welches 1 Proc. Salzsäure enthält und decantirt dann. Man entfärbt

---

— Fr. Döbereiner, Arch. der Pharm. v. Brandes XIII. 62; und Ann. der Chem. u. Pharm. XXVIII. 288. — Ruickholdt, Archiv d. Pharm. [2] B. XLIX No. 3 u. Ann. der Chem. u. Pharm. LXIV. 369.

die Flüssigkeit durch Thierkohle und zersetzt durch kohlensaures Natron; man erhält so einen Niederschlag, welcher in Alkohol gelöst das Corydalin in krystallisirtem Zustand zurücklässt. Während des Abdampfens der wässrigen Flüssigkeit scheidet sich gewöhnlich eine gelbe Substanz ab, die man in Wasser auflösen und der mit Soda zu behandelnden Auflösung zusetzen kann (Ruickholdt).

Getrocknet bildet diese Base eine graue, leichte, nicht zusammenhängende, stark abfärbende Masse. Sie hat weder Geruch noch Geschmack, ist leicht löslich in Alkohol, besonders absolutem; die warm gesättigte Lösung setzt das Corydalin in rhomboidalen Prismen von Glasglanz ab; beim Abdampfen setzt sie es in Blättchen ab; die Auflösung zeigt alkalische Reaction auf Lackmus. Das Wasser löst Corydalin fast gar nicht auf, Aether löst es leicht. Aetzende Alkalien lösen es besser als reines Wasser.

Das Corydalin ergab bei der Analyse:

	Döbereiner [1].	*Ruickholdt.*
Kohlenstoff	63,94	60,19
Wasserstoff	6,83	5,90
Stickstoff	4,32	3,02.
Sauerstoff	,,	,,

Die vorstehenden Analysen weichen zu sehr von einander ab, um eine zuverlässige Formel daraus abzuleiten [2]). Dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, wird das Corydalin dunkler und nimmt eine grünlich gelbe Farbe an; diese Veränderung geht leichter mit der pulverigen Substanz vor sich als mit der krystallisirten. Es kommt schon unter 100° in's Schmelzen, indem es eine in dünnen Schichten durchscheinende Masse von krystallinischem Bruch bildet. Bei etwas höherer Temperatur bräunt es sich leicht unter Entwicklung von Wasser und Ammoniak.

In der Wärme zerstört Salpetersäure das Corydalin und färbt es blutroth; diese Färbung tritt selbst in sehr verdünnten Flüssigkeiten ein.

Das Corydalin liefert mit Säuren sehr bittere Salze; sie werden durch Ammoniak und Gerbsäure gefällt.

Das *chlorwasserstoffsaure Corydalin* ist ein krystallisirbares Salz, welches bei 120° 12,5 Proc. Wasser verliert (Ruickholdt).

---

1) Der Kohlenstoff ist mit dem alten Atomgewicht berechnet.

2) Ruickholdt nimmt die Formel $C_{45}H_{27}NO_{18}$ an.

Das *chlorquecksilbersaure Corydalin* ist ein voluminöser Niederschlag.

Das *schwefelsaure Corydalin* kann in krystallinischem Zustand erhalten werden; beim Abdampfen wird es gummiartig. Es ist in Wasser leicht löslich.

Das *essigsaure Salz* ist krystallinisch und gleichfalls in Wasser leicht löslich.

§ 2242. Das *Curarin* findet sich nach Roulin [1]) und Boussingault in dem Curare oder Urari (einer festen, schwarzen, harzähnlichen, im Wasser löslichen Masse), dessen sich die Indianer Südamerika's bedienen, ihre Pfeile zu vergiften und das das wässrige Extract einer Liane zu sein scheint, welche zur Gattung Strychnos gehört. Dieses Gift ist dadurch merkwürdig, dass es ungestraft in den Verdauungskanal des Menschen und der Thiere eingebracht werden kann, während seine Wirkung, wenn es durch einen Stich unter die Haut oder in irgend einen Theil des Körpers gelangt, sicher und plötzlich tödtend ist. [2]).

Um das Curarin darzustellen, pulvert man das Curare und kocht das Pulver mit Alkohol. Man versetzt die alkoholische Flüssigkeit mit etwas Wasser und destillirt den Alkohol ab. Der wässrige Rückstand wird durch Decantiren von dem gebildeten harzigen Rückstand abgegossen, durch Thierkohle entfärbt und durch Galläpfelinfusion gefällt. Der gelbe bittere Niederschlag besteht aus einer Verbindung von Gerbsäure und Curarin. Man wäscht, versetzt mit etwas Wasser, erhitzt das Gemenge zum Sieden, und setzt allmälig Krystalle von Oxalsäure zu, bis der Niederschlag gelöst ist. Die saure Flüssigkeit wird mit Magnesia behandelt, welche sich ebensowohl mit der Oxalsäure als mit der Gerbsäure verbindet. Das Curarin bleibt in Auflösung; man dampft dieselbe ab und behandelt den Rückstand mit Alkohol. Die alkoholische Auflösung wird in der Wärme abgedampft und im Vacuum getrocknet.

Pelletier und Petroz stellen das Curarin nach einer andern Methode dar. Sie behandeln den alkoholischen Auszug des Curare mit

---

1) Roulin u. Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. XXXIX. 24. — A. v. Humboldt, ebenda XXXIX. 30. — S Pelletier u. Petroz, ebenda XL. 213.

2) Ueber die giftigen Eigenschaften des Curare: Pelouze u. Cl. Bernard, Compt. rend. de l'Acad. XXXI. 553. — A. Reynoso, ebenda XXXIX. 67.

Aether, um ihn von Fett und Harz zu befreien, lösen den Rückstand im Wasser, fällen die fremden Körper durch basisch essigsaures Blei und beseitigen den Ueberschuss des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff. Alsdann versetzen sie die Flüssigkeit mit Thierkohle, um sie zu entfärben; filtriren, dampfen ab, treiben die Essigsäure durch mit absolutem Alkohol verdünnte Schwefelsäure aus, verdampfen den Alkohol, fällen die Schwefelsäure durch Barythydrat, den Ueberschuss des letztern durch Kohlensäure und verdampfen die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne.

So dargestellt bildet das Curarin eine nicht krystallinische, gelbliche, hornartige und in dünnen Schichten durchscheinende Masse. An der Luft verwittert es und hat einen sehr bittern Geschmack. Beim Erhitzen verkohlt es unter Verbreitung eines Geruches nach verbranntem Horn und Lieferung eines schwachen Sublimats. Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol; in Aether und Terpentinöl ist es unlöslich. Es bläut rothes Lackmuspapier und bräunt Curcumapapier.

Mit den Säuren bildet es neutrale Salze von bittrem Geschmack, von denen das chlorwasserstoffsaure, schwefelsaure und essigsaure allein bekannt und nicht krystallisirbar sind.

§ 2243. Das *Delphinin* [1]) wurde ungefähr zur selben Zeit von Lassaigne und Feneulle und von Brandes entdeckt und findet sich als zweifach äpfelsaures Salz in den Samen des Läusekrauts (*Delphinium Staphisagria*).

Couerbe empfiehlt die grauen Samen zur Darstellung des Delphinin, da die schwarzen nur sehr wenig davon enthalten. Nachdem man sie zu einem Brei gemacht, erschöpft man sie durch siedenden Alkohol und destillirt letzteren wieder vom Auszug ab. Man erhält so einen schwärzlichrothen Rückstand von fetter, sehr scharfer Beschaffenheit, den man mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser kocht, bis sich dieses nicht merklich mehr färbt; es entsteht alsdann unreines schwefelsaures Delphinin, aus dem man das Delphinin mit Kali oder Ammoniak fällt. Man behandelt es hierauf mit siedendem Alkohol und Thierkohle; die alkoholische Flüssigkeit liefert beim

1) Lassaigne u. Feneulle (1820), Ann. de Chim. et de Phys. XII. 358. — Brandes, Journ. v. Schweigger XXV. 369. — O. Henry, Journ. de Pharm. XVIII. 661. — Couerbe, Ann. de Chim. et de Phys. LII. 352.

Abdampfen rohes Delphinin (5 bis 6 Gramm per Kilogramm Samen). Um es zu reinigen, löst man es in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, filtrirt die Flüssigkeit und setzt tropfenweise mit der Hälfte ihres Gewichts verdünnte Salpetersäure zu. Man fällt so eine rothe oder schwarze harzige Masse und wenn die Flüssigkeit sehr sauer wird, entfärbt sie sich vollständig. Man muss das Sulphat mit vielem Wasser verdünnen, sonst reisst das Harz das Delphinin mit nieder. Man lässt hierauf das Ganze 24 Stunden in Ruhe, decantirt und zersetzt mit verdünnter Kalilösung. Man nimmt den Niederschlag mit absolutem Alkohol auf, filtrirt und destillirt. Man erhält eine Substanz von harzähnlichem Ansehen und gelblicher Farbe. Man behandelt sie mit siedendem destillirten Wasser, um etwas Salpeter abzuscheiden. Man nimmt sie dann in Aether auf, welcher das reine Delphinin auflöst; man dampft sodann ab. Der Rückstand, unlöslich in Aether, ist ein eigenthümlicher Körper, den Couerbe *Staphisain*[1]) nennt.

Das Delphinin, auf solche Weise erhalten, ist eine gelbliche harzige Masse, giebt aber ein fast weisses Pulver. Der Geschmack, von einer unerträglichen Schärfe, haftet im Schlunde und hält lange an. Es krystallisirt nicht und kommt bei 120° in's Schmelzen, bei höherer Temperatur zersetzt es sich. (Nach Brandes verflüchtigt sich das Delphinin zum Theil mit den Dämpfen des siedenden Wassers.)

Nach Couerbe enthält das Delphinin:

Kohlenstoff	76,69
Wasserstoff	8,89
Stickstoff	5,93
Sauerstoff	7,49
	100,00.

Diese Zahlen entbehren jedoch der Controle.

Das Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Delphinin; bei 150° greift es dasselbe lebhaft an unter Entwicklung

1) Das *Staphisain* ist ein fester Körper, nicht krystallinisch, schwach gelblich. Es schmilzt erst bei 200°. Das Wasser löst einige Tausendel unter Annahme eines scharfen Geschmackes. Es löst sich in Säuren, ohne sie zu sättigen. Salpetersäure verwandelt es unter Mitwirkung der Wärme in ein bitter saures Harz. Chlor verändert es bei 150° und nimmt ihm seinen scharfen Geschmack.

von Chlorwasserstoffsäure und Bildung einer zuerst grünen, nachher braunen Masse, welche Chlor einschliesst.

Die *Salze des Delphinin* sind wenig bekannt.

Das *salzsaure Delphinin* ist zerfliesslich. Das *schwefelsaure* und *essigsaure* Salz bildet nach dem Abdampfen gummiartige, harte, durchscheinende Massen. Das *salpetersaure* Salz wird beim Abdampfen gelb, und liefert eine zerfliessliche Salzmasse; das *oxalsaure* bildet weisse Blätter.

§ 2244. *Emetin*. — Die Brechwurzel (*Cephaëlis Ipecacuanha*, Rich., Familie der Rubiaceen) verdankt ihre brechenerregende Eigenschaft einer eigenthümlichen Base, welche 1817 von Pelletier und Magendie entdeckt wurde.

Pelletier zieht das Emetin auf folgende Weise aus: Man pulvert die Wurzel, behandelt sie mit Aether, welcher eine fette, riechende Substanz löst, und dann mit siedendem Alkohol. Die alkoholische Auflösung wird filtrirt, mit etwas Wasser versetzt, durch Destillation concentrirt, durch Filtration von einem fetten Absatz geschieden und dann mit Magnesia gekocht, welche das Emetin fällt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und mit Alkohol behandelt; die alkoholische Auflösung des Emetin giebt beim Abdampfen ein leicht gefärbtes Product. Man löst es in einer Säure, behandelt es mit Thierkohle, filtrirt und fällt mit Alkali.

Das Emetin ist selten von vollkommener Weisse; es zieht in's Falbe und färbt sich an der Luft noch mehr. Es bläut rothes Lackmus. Sein Geschmack ist sehr schwach bitter und es hat keinen Geruch. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether und in den Oelen. Es ist leicht schmelzbar und fängt schon bei ungefähr 50° an zu schmelzen.

Nach Dumas und Pelletier enthält das Emetin:

Kohlenstoff	64,57
Wasserstoff	7,77
Stickstoff	4,30
Sauerstoff	22,96
	100,00.

---

1) Pelletier u. Magendie (1817), Ann. de Chim. et de Phys. IV. 172. — Buchner, Repert. d. Pharm. VII. 289. — Dumas u. Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV. 180.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Emetin in eine gelbe, harzige Masse und Oxalsäure.

Innerlich genommen bewirkt das Emetin Erbrechen, 3 Milligramm haben schon diese Wirkung; ein Decigramm ist schon hinreichend, einen Hund zu tödten.

Die *Salze des Emetin* sind nicht krystallisirbar.

Das *chlorquecksilbersaure* und *chlorplatinsaure* sind schwer löslich.

Das *oxalsaure* und *weinsaure Salz* sind leicht löslich in Wasser.

Das *gallusgerbsaure Salz* ist ein weisser Niederschlag, auflöslich in Alkalien; es ist weder Brechen erregend, noch giftig.

In Frankreich benützt man als Arzneimittel unter dem Namen *„gefärbtes Emetin"* ein unreines, zerfliessliches, braunes Emetin, welches man erhält, indem man die Brechwurzel mit Alkohol behandelt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser behandelt, die freie Säure mit kohlensaurer Magnesia sättigt und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne abdampft.

§ 2245. Das *Glaucin*[1]) ist die Base, welcher die Blätter des Glaucium luteum ihre Schärfe verdanken; die Wurzeln enthalten es nicht.

Probst stellt es auf nachfolgende Weise dar: man zerreibt die von Wurzel und Blüten befreite Pflanze; erhitzt den sauren Saft, um das Chloroyphyll zu coaguliren, setzt Ammoniak zu, welches, ausser dem Glaucin, phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und eine braune, humusartige und eine harzige Substanz niederschlägt. Man löst den Niederschlag in sehr verdünnter Schwefelsäure, scheidet die unauflöslichen Theile durch das Filter ab, setzt der filtrirten Flüssigkeit ihr gleiches Volum Alkohol und dann einen Ueberschuss von Ammoniak zu. Es entsteht dann ein neuer Niederschlag, den man durch das Filter abscheidet. Das Glaucin bleibt in der alkoholischen Flüssigkeit; man sättigt dieselbe durch Schwefelsäure, destillirt den Alkohol im Wasserbad ab, sättigt den Rückstand mit schwefelsaurem Natron und fällt mit Ammoniak. Man erhält dadurch einen pechartigen Niederschlag, den man in Aether aufnimmt; die ätherische Auflösung giebt beim Abdampfen eine bei-

---

1) Probst (1839), Ann. der Chem. u. Pharm. XXXI. 241.

nahe weisse Masse, klebrig in der Wärme, zerbrechlich und zerreibbar in der Kälte. Wird diese in siedendem Wasser aufgelöst, so scheidet sie beim Abdampfen das Glaucin in krystallinischen Krusten ab.

Eine vortheilhaftere Darstellungsweise ist: Man fällt den geklärten Saft mit salpetersaurem Blei, fällt den Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoffgas und die neutrale Flüssigkeit mit Eichenrindedecoct. Der Niederschlag enthält das Glaucin. Nachdem man ihn gewaschen und ausgepresst hat, mischt man ihn noch feucht mit Kalk und behandelt ihn bei gelinder Wärme mit Alkohol. Man leitet einen Strom Kohlensäure durch die alkoholische Lösung, um den Kalk zu fällen, verdampft den Alkohol und behandelt den Rückstand mit einer kleinen Menge kalten Wassers, welches viel Glaucin in unlöslichem Zustande zurücklässt. Man reinigt die Base durch Auflösung in siedendem Wasser. Die Anwendung von Thierkohle ist nicht zulässig, weil sie sich des Glaucin bemächtigt.

Das Glaucin scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung seiner wässrigen Lösung in farblosen Krusten ab, welche aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehen. Der Aether lässt es als pechartige Masse zurück. Wenn man es mit Ammoniak aus einem seiner Salze fällt, bildet es ein weisses Gerinnsel, welches später auch pechähnlich wird; dieser Niederschlag schmilzt zur öligen Masse schon unter dem Siedepunkt des Wassers. Sein Geschmack ist bitter und sehr scharf. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; seine Auflösung bläut rothes Lackmuspapier.

Es zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Wenn man das Glaucin mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, nimmt es eine schön violette Farbe an; zugesetztes Wasser löst das Product mit dunkelrother Farbe auf; Ammoniak fällt diese Auflösung indigblau.

Salpetersäure zersetzt das Glaucin schnell.

Das Glaucin bildet mit den Säuren neutrale Salze von brennend scharfem Geschmack, welche von Galläpfeltinctur gefällt werden.

Das *chlorwasserstoffsaure Glaucin* ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die am Licht allmälig eine röthliche Färbung annehmen.

Das *schwefelsaure Glaucin* ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Das *phosphorsaure Glaucin* krystallisirt leicht.

§ 2246. Das *Glaucopikrin*[1]) findet sich in der Wurzel des *Glaucium luteum.*

Man erschöpft diese Wurzel mit Essigsäure und fällt den Auszug durch Ammoniak; man neutralisirt den Niederschlag durch Essigsäure und fällt die Lösung durch Eichenrindedecoct. Man wäscht den Niederschlag, mengt ihn mit Kalk und erwärmt gelinde mit Alkohol; man leitet einen Strom Kohlensäure in die filtrirte Flüssigkeit, um den Kalk daraus niederzuschlagen; man destillirt den Alkohol ab; man filtrirt den Rückstand, wenn ein solcher zugegen ist, und dampft im Wasserbad ab. Man erschöpft den Rückstand mit Aether; man verdampft die ätherischen Auflösungen und behandelt den neuen Rückstand mit einer sehr kleinen Quantität Aether, welcher Glaucopikrin im Zustande grösster Reinheit zurücklässt. Hierauf krystallisirt man es aus siedendem Wasser.

Das Glaucopikrin erscheint beim Abdampfen seiner ätherischen Auflösung in körnigen Krystallen, unveränderlich an der Luft, auflöslich in Wasser, zumal in warmem, so wie in Alkohol; Aether löst es etwas schwerer auf als Wasser und Alkohol.

Es bildet mit den Säuren Salze von äusserst bitterem und ekelhaftem Geschmack. Thierkohle zieht das Glaucopikrin aus seinen Auflösungen in Säuren.

Wenn man das Glaucopikrin oder eines seiner Salze mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, erhält man ein dunkelgrünes, pechartiges Product, unlöslich in Wasser, Säuren und Ammoniak.

Das *chlorwasserstoffsaure Glaucopikrin* erhält man in rhomboidischen Tafeln oder in büschelförmig gruppirten Nadeln, auflöslich in Wasser, und unlöslich in Aether.

Das *phosphorsaure Glaucopikrin* erhält man ebenfalls in Krystallen.

Das *Helleborin*[2]). — Bastick giebt diesen Namen einer dem Piperin ähnlichen Stickstoffsubstanz in der Wurzel der schwarzen

---

1) Probst (1839), Ann. der Chem. u. Pharm. XXXI. 254.

2) Feneulle u. Capron, Journ. de Pharm. VII 503. — W. Bastick, ebenda [3] XXIII. 205; XXIV. 159; u Pharmac. Journ. and Transact. LII. 174.

Nieswurz. Man kann es unmittelbar mit Alkohol aus derselben ausziehen; die Tinctur mit Wasser versetzt und abgedampft, scheidet anfangs Harz ab, welches man abfiltrirt; das Filtrat giebt bei stärkerer Concentration das Helleborin. Man reinigt dasselbe durch Behandlung mit kohlensaurem Kali und Auflösung in Aether.

Das Helleborin bildet farblose Krystalle, auflöslich in Wasser und Alkohol, noch leichter in Aether von scharf bittrem Geschmack. Die Auflösungen sind vollkommen neutral gegen Pflanzenfarben.

Es zersetzt sich in der Hitze mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

Es wird durch essigsaures Blei, Quecksilberchlorid und Jodkalium nicht gefällt.

Mit Kali erhitzt entwickelt es Ammoniak.

Concentrirte Salpetersäure oxydirt und löst es auf. Concentrirte Schwefelsäure löst und zersetzt es, indem sie sich rothbraun damit färbt.

§ 2247. Das *Hyoscyamin* [1]) findet sich im Bilsenkraut (*Hyoscyamus niger*) und andern Arten von *Hyoscyamus*.

Geiger stellt es auf folgende Weise dar: die zerquetschten Samen des Bilsenkrauts werden warm mit durch $^1/_{50}$ Schwefelsäure angesäuertem Alkohol behandelt, ausgepresst und filtrirt.

Man setzt zum Filtrat gepulverten Kalk in Ueberschuss unter beständigem Umrühren, so dass es eine schwach alkalische Reaction annimmt. Man filtrirt abermals, sättigt mit einem schwachen Ueberschuss von Schwefelsäure und dampft den Alkohol bei mässiger Wärme bis auf ein Viertel ein. Man versetzt den Rückstand mit Wasser, verdampft bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Austreibung des Alkohols; alsdann sättigt man vorsichtig mit concentrirter Auflösung von kohlensaurem Kali und filtrirt, wenn sich die Flüssigkeit trübt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit einem starken Ueberschuss von kohlensaurem Kali versetzt und zu wiederholten Malen mit Aether behandelt; man decantirt die ätherische Auflösung, destillirt den Aether ab und nimmt den Rückstand mit Wasser auf, bis es sich trübt; man filtrirt, behandelt das Filtrat mit seinem

1) R. Brandes (1832), Ann. der Chem. u. Pharm. I. 333. — Geiger, ebenda VII. 270.

doppelten Volum eines Gemenges von Aether und Alkohol und schüttelt mit Thierkohle bis zur Entfärbung; hierauf filtrirt man abermals, dampft die alkoholische Flüssigkeit bei gelinder Wärme ab und trocknet nachher den Rückstand im Vacuum, bis es nicht mehr an Gewicht verliert. Man kann es auch mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, Alkohol zusetzen, mit Thierkohle schütteln, filtriren, mit kohlensaurem Kali zersetzen, das Hyoscyamin mit Aether ausziehen und verfahren wie oben.

Man erhält auch das Hyoscyamin durch Zersetzung eines seiner Salze durch ein Mineralalkali; man kann es durch Destillation reinigen, allein man verliert dann viel. Die Darstellung geschieht dann wie die des Coniin.

Man zieht es aus den krautartigen Theilen des Hyoscyamus in der Blüte, indem man den Saft der frischen Pflanze auspresst, kocht und filtrirt; man setzt Kalk zum Filtrat, filtrirt abermals, versetzt mit kohlensaurem Natron oder Kali, und vollendet die Operation wie angegeben. Oft erhält man nur sehr wenig Product.

Das Hyoscyamin krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln von Seidenglanz; oft erhält man es als farblose, klebrige, zähe Masse. Völlig trocken ist es geruchlos, aber in feuchtem Zustand, besonders wenn es unrein ist, hat es einen unangenehmen, betäubenden Geruch, welcher an den des Tabaks erinnert.

Es ist ziemlich leicht auflöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; seine wässrige Auflösung zeigt alkalische Reaction.

Es verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht und zeigt keine Veränderung an der Luft. Es schmilzt leicht bei gelinder Wärme und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur, indem es sich grösstentheils zersetzt. Es verflüchtigt sich auch zum Theil mit den Dämpfen des siedenden Wassers.

Die Mineralalkalien zersetzen es in der Wärme, indem sie es in ein braunes Harz verwandeln.

Die concentrirte Salpetersäure löst es, ohne sich zu färben. Concentrirte Schwefelsäure bräunt es. Jod bewirkt in der wässrigen Auflösung einen kermesbraunen Niederschlag.

Das Hyoscyamin neutralisirt die Säuren vollkommen.

Innerlich genommen wirkt es wie ein narkotisches Gift, selbst

in kleiner Gabe. In's Auge gestrichen, erweitert es, selbst in kleinster Menge, die Pupille anhaltend.

Die *Salze des Hyoscyamin* krystallisiren zum grossen Theil und ändern sich an der Luft nicht; sie sind sehr giftig, ohne Geruch, aber von scharfem und ekelhaftem Geschmack.

Platinchlorid fällt sie nicht; Goldchlorid bewirkt damit die Bildung von weisslichen Flocken.

Galläpfelaufguss giebt damit einen weissen Niederschlag.

§ 2248. Das *Jervin* [1], $C_{60} H_{46} N_2 O_6$ (?) begleitet das Veratrin in der weissen Nieswurz (Veratrum album).

Simon zieht es auf folgende Weise aus: man behandelt das alkoholische Extract der Wurzel mit verdünnter Salzsäure und fällt den salzsauren Auszug mit Natron. Man löst den Niederschlag in Alkohol, entfärbt durch Thierkohle und destillirt den Alkohol ab. Der grösste Theil des Rückstandes gesteht zur krystallinischen Masse: das Veratrin ist unlöslich und wird daher fast vollständig entzogen, wenn man das Product der Wirkung der Presse unterwirft. Man befeuchtet den Presskuchen mit Alkohol und presst abermals aus. So erhält man das Jervin fast rein.

Die ausgepresste Flüssigkeit enthält Jervin und Veratrin zugleich. Man trocknet dieselbe ein und behandelt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure. Das Jervin bildet ein schwer lösliches Sulphat, während das des Veratrin in Auflösung bleibt.

Das Jervin ist farblos und krystallinisch. Es verliert bei 100° Krystallwasser (4 Atome). Es schmilzt bei starker Erhitzung zum farblosen Oel, welches sich über 200° zersetzt. Es ist fast unauflöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, sehr wenig aber in Ammoniak.

Bei 100° getrocknet enthält es:

	Will [2].		$C_{60} H_{46} N_2 O_6$.
Kohlenstoff	74,91	74,55	74,7
Wasserstoff	9,57	9,74	9,5
Stickstoff	5,38	,,	5,7
Sauerstoff	,,	,,	10,1
			100,0.
Krystallwasser	6,88	6,88	6,9 (4 Aq.).

1) E. Simon (1837), Poggend. Ann. XLI. 569 und im Auszug: Ann. der Chem. u. Pharm. XXIV. 214. — Will, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXV. 116.

2) Will drückt das Jervin durch die Formel $C_{60} H_{45} N_2 O_5$ aus.

Beim Schmelzen mit Kali entwickelt es Ammoniak.

Das *chlorwasserstoffsaure*, *schwefelsaure* und *salpetersaure Jervin* sind schwer löslich in Wasser und in den Mineralsäuren.

Das *chlorplatinsaure Jervin* erhält man als hellgelbe Flocken, wenn man eine wässrige Lösung des essigsauren oder eine alkoholische Lösung des chlorwasserstoffsauren Jervin mit Platinchlorid versetzt. Es ergab bei der Analyse 14,55—14,33 Proc. Platin. (Berechnet 14,3.)

Das *essigsaure Jervin* ist ein in Wasser lösliches Salz.

§ 2249. Das *Lobelin* [1]) findet sich nach Bastick und Procter in der Lobelia inflata, L., einer in der Medicin der vereinigten Staaten sehr gebräuchlichen Pflanze. Es ist ölartig, ohne Zersetzung nicht flüchtig, sehr auflöslich in Wasser, Alkohol und Aether und bildet mit Chlorwasserstoff-, Schwefel-, Salpeter- und Oxalsäure krystallisirbare Salze. Die Auflösungen werden durch Gerbsäure gefällt. Innerlich genommen wirkt es wie ein Narkoticum.

§ 2250. Das *Menispermin* wurde von Pelletier und Couerbe [2]) in den levantischen Kokkelskörnern (Menispermum Cocculus), wo es von dem Paramenispermin (§ 2251) und Pikrotoxin (§ 2252) begleitet ist.

Zur Darstellung des Menispermins behandelt man die levantischen Kokkelskörner zuerst mit kaltem Wasser, erschöpft sie dann mit angesäuertem Wasser, fällt die braune Lösung durch ein Alkali und erschöpft den Niederschlag durch sehr schwache Essigsäure; es bleibt eine schwarzbraune Masse zurück. Man kann auch den Samen stossen, mit Alkohol von 0,833 erschöpfen, destilliren, den Rückstand mit Wasser kochen und kochend filtriren. Die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten, namentlich auf Zusatz von etwas Säure, Krystalle von Pikrotoxin ab. Der in reinem kochenden Wasser unlös-

---

1) W. Bastick, Pharmac. Journ. and Transact. X. 270. — Procter, ebenda X. 456.

2) Pelletier u. Couerbe, Ann. de Chim. et de Phys. LIV. 178. — Pelletier u. Couerbe erhielten bei Behandlung des alkoholischen Extracts der Kokkelskörner mit siedendem Wasser, dann mit einer sehr verdünnten Säure und mit Aether ein dunkelbraunes Harz, dem sie den Namen Hypopikrotoxinsäure geben. Diese Verbindung ist auflöslich in Alkohol und Alkalien, Säuren fällen sie aus der alkalischen Lösung.

liche Antheil wird hierauf mit angesäuertem Wasser behandelt und durch ein Alkali gefällt; es entsteht so ein körniger Niederschlag, aus dem Alkohol eine gelbe eigenthümliche Substanz auszieht; man löst hierauf den Rückstand in Aether, welcher das Menispermin in krystallisirtem Zustand abscheidet. Der Aether lässt eine klebrige Substanz zurück, die man in absolutem Alkohol auflöst, die Lösung bei 45° abgedampft, giebt dann Krystalle von Paramenispermin.

Das Menispermin bildet pyramidal zugespitzte Prismen, ist weiss, schmilzt bei 120° und zersetzt sich bei höherer Temperatur; es scheint nicht giftig zu sein. Es ist unauflöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether, die es in Krystallen abscheiden.

Es enthält (Durchschnitt von 4 Untersuchungen):

	Pelletier u. Couerbe.
Kohlenstoff[1])	71,80
Wasserstoff	8,01
Stickstoff	9,57
Sauerstoff	10,53
	100,00.

Pelletier und Couerbe leiten von dieser Zusammensetzung die Formel $C_{18} H_{12} NO_2$ ab, welcher aber die Controle fehlt.

Verdünnte Säuren lösen das Menispermin leicht auf. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Oxalsäure und in eine gelbe harzähnliche Substanz.

Das *schwefelsaure Menispermin* krystallisirt in prismatischen Nadeln, schmilzt bei 165°, röthet sich bei höherer Temperatur etwas und zersetzt sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Das krystallisirte Salz enthält 15 Proc. Wasser und 6,87 Proc. wasserfreie Schwefelsäure.

§ 2251. Das *Paramenispermin* hat dieselbe Zusammensetzung wie das Menispermin, schmilzt bei 250° und verflüchtigt sich in weissen Dämpfen, welche sich in Form eines Schnee's auf kalten Körpern verdichten. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und leicht löslich in siedendem Alkohol. Verdünnte Säuren lösen es gleichfalls auf, ohne jedoch davon neutralisirt zu werden oder Salze zu bilden.

---

1) Nach dem alten Atomgewicht berechnet.

§ 2252. Das *Pikrotoxin*[1]) scheint das wirksame Princip der levantischen Kokkelskörner zu sein, aber es besitzt keine basischen Eigenschaften.

Um das Pikrotoxin darzustellen, erschöpft Merck die gereinigten Körner, destillirt den Alkohol bei mässiger Wärme ab; das Pikrotoxin findet sich dann krystallisirt unter einer Schichte fetten Oels. Man entfernt diese, presst die Krystalle zwischen doppeltem Fliesspapier aus, löst sie in Alkohol auf, entfärbt sie durch Thierkohle und dampft über gemässigtem Feuer ab.

Wittstock presst die gereinigten Samen vorher aus, behandelt den Rückstand dreimal mit Alkohol von 0,835, destillirt den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser, nimmt das Oel ab, filtrirt und krystallisirt das Pikrotoxin durch langsames Abdampfen.

Pelletier und Couerbe behandeln den Rückstand des alkoholischen Auszugs der Samen mit siedendem Wasser und versetzen die decantirte Flüssigkeit mit etwas Säure; das Pikrotoxin krystallisirt dann beim Erkalten aus.

Boullay schreibt vor: Man soll die mundirten Samen gut mit Wasser auskochen, und entweder zuvor oder nachher das fette Oel abscheiden und die Flüssigkeit langsam zur Extractconsistenz abdampfen; er reibt hierauf den Rückstand mit Magnesia oder Baryt zusammen, dampft zur Trockne ab, nimmt in Alkohol auf und dampft abermals ab. Man reinigt das Pikrotoxin durch Thierkohle; man kann es auch entfärben, indem man den Auszug durch basisch essigsaures Blei niederschlägt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt; man concentrirt hierauf die alkoholische Auflösung und zersetzt sie durch kohlensaures Kali; das Pikrotoxin krystallisirt dann nach einiger Zeit aus.

Nach Meissner[2]) erhält man auch Pikrotoxinkrystalle, wenn man einfach das Decoct der Kokkelskörner abdampft.

Das Pikrotoxin bildet kleine vierseitige, farblose, durchsichtige Prismen oder auch sternförmig gruppirte Nadeln; es ist unveränder-

---

1) Boullay (1812), Ann. de Chim. et de Phys. XXX. 209. Journ. de Pharm. V. 1; XI. 505. — Casaseca, Ann. de Chim. et de Phys. XXX. 307. — C. Oppermann, Magaz. f. Pharm. XXXV. 233. — Pelletier u. Couerbe, Ann. de Chim. et de Phys. LIV. 181. — Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. X. 203. — Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII. 160.

2) Meissner, Berliner Annalen XXVIII. 132.

lich an der Luft, ohne Geruch und von äusserst bittrem Geschmack. Es ist ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben. Es zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne in Fluss zu kommen. Es löst sich in 150 Theilen kalten und 25 Theilen siedenden Wassers auf; es ist in 3 Theilen siedenden Alkohols von 0,800, sowie auch in Aether auflöslich; weder fette, noch ätherische Oele lösen es auf. Es löst sich leichter in Säuren als in reinem Wasser, bildet aber keine Salze; ebenso löst es sich auch in Alkalien. Seine alkoholische Auflösung lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach links[1]); $[\alpha] = -28^0$.

Das Pikrotoxin hat bei der Analyse[2]) folgende Zahlen ergeben:

	Pelletier u. Couerbe.	*Oppermann.*		*Regnault.*		Berechnet. $C_{10}H_6O_4$.
Kohlenstoff	60,91	61,43	61,53	60,21	60,47	61,2
Wasserstoff	6,00	6,11	6,22	5,83	5,70	6,1
Sauerstoff	„	„	„	„	„	32,7
						100,0.

Oppermann berechnet nach dieser Zusammensetzung die Formel $C_{10}H_6O_4$ (welche mehr Wasserstoff erfordert, als Regnault gefunden hat).

Concentrirte Schwefelsäure bildet mit dem Pikrotoxin eine Auflösung von Safranfarbe. Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure.

In der Wärme verändern die Alkalien das Pikrotoxin.

Kalk, Strontian, Baryt und Magnesia verbinden sich mit Pikrotoxin. Bleioxyd giebt damit gleichfalls eine nicht krystallisirbare, sehr leicht lösliche Verbindung, die 45 bis 48 Proc. Oxyd enthält.

Weder das neutrale, noch das basische essigsaure Blei fällen das Pikrotoxin.

Innerlich genommen bewirkt das Pikrotoxin Schwindel, Convulsionen und selbst den Tod.

§ 2253. Das *Oxyacanthin*[3]) begleitet nach Polex das Berberin in der Wurzel des Sauerdorns.

Um es zu erhalten, erschöpft man die Wurzel mit Alkohol, fügt etwas Wasser zum Auszug und destillirt den Alkohol ab. Der Rückstand scheidet ein weiches Harz ab, welches man durch's Filter ab-

1) Bouchardat u. F. Boudet, Journ. de Pharm. [3] XXIII. 288.

2) Die angeführten Analysen sind mit dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffes berechnet.

3) Polex, Arch. d. Pharm. VI. 265.

scheidet, die filtrirte Flüssigkeit schlägt bei der Concentration Krystalle von Berberin nieder. Wenn die Mutterlauge nichts mehr liefert, verdünnt man sie mit ihrem vierfachen Volum Wasser und fällt mit kohlensaurem Natron. Man wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, löst ihn in verdünnter Schwefelsäure auf, entfärbt mit Thierkohle und fällt das Oxyacanthin mit kohlensaurem Natron.

Im Zustande der Reinheit bildet das Oxyacanthin ein weisses, gewöhnlich gelbliches Pulver; man kann es krystallisirt erhalten durch freiwillige Verdunstung seiner alkoholischen Auflösung, welcher man so viel Wasser zugesetzt hat, dass die Flüssigkeit noch hell bleibt. Es besitzt einen scharf bittern Geschmack und bräunt sich bei Berührung mit Luft und Licht. Es schmilzt in der Wärme und entwickelt Wasser, empyreumatische Dämpfe und Ammoniak unter Hinterlassung einer voluminösen Kohle. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser; frisch gefällt löst es sich in kleiner Menge in siedendem Wasser auf. Es ist auflöslich in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Seine Auflösung reagirt alkalisch.

Concentrirte Mineralsäuren zersetzen es. Salpetersäure verharzt es anfangs beim Kochen und verwandelt es nachher in Oxalsäure und in einen dem Berberin ähnlichen Körper, welcher von Wasser in gelben Flocken gefällt wird.

Die *Salze des Oxyacanthin* haben einen bittern Geschmack.

Das *chlorwasserstoffsaure* und *schwefelsaure Salz* krystallisiren in Büscheln.

Das *salpetersaure Salz* bildet warzenförmige Anhäufungen.

Die Salze der organischen Säuren krystallisiren schwieriger. Die neutrale Lösung des essigsauren Salzes wird von Galläpfeltinctur, salpetersaurem Silber, Quecksilberchlorid, weinsaurem Antimonkali und Zinnchlorür weiss, von Jod braunroth, von Platinchlorid und Pikrinsäure gelb, von salpetersaurem Quecksilberoxydul, Eisenchlorid, neutralem und basischem essigsaurem Blei, von den Kupfersalzen und thierischem Leim nicht gefällt.

§ 2254. Das *Pelosin*[1]) oder *Cissampelin*, $C_{36} H_{21} NO_6$ findet sich nach Wiggers in der brasilianischen Grieswurzel oder Pareira-brava von *Cissampelos pareira L.*, einer rankenden Pflanze aus der

---

1) A. Wiggers (1838), Ann. der Chem. u. Pharm. XXVII. 29; XXXIII. 81. Bödeker, ebenda LXIX. 53.

Familie der Menispermaceen, welche vorzüglich in den Bergwäldern der Antillen wächst.

Man erschöpft diese Wurzel mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser und fällt den Auszug mit kohlensaurem Natron, welches man jedoch nicht in Ueberschuss anwenden darf. Man reinigt den Niederschlag durch Auflösung in Aether.

Die Pareirawurzel scheint $^1/_{25}$ bis $^1/_{20}$ ihres Gewichtes Pelosin zu liefern.

Beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung bleibt das Pelosin als amorpher durchsichtiger Firniss zurück. Man erhält es im Hydratzustand, wenn man Wasser zur ätherischen Auflösung setzt und den Aether abdestillirt; es scheidet sich dann als weisses Pulver ab. Es verliert sein Wasser bei 100° und wird alsdann auflöslich in Alkohol und Aether; es ist unauflöslich in Wasser, unkrystallisirbar und geruchlos, aber von süsslich bitterem Geschmack und bläut rothes Lackmuspapier.

Bei 120° getrocknet enthält es:

	Bödeker.		$C_{36}H_{21}NO_6$
Kohlenstoff	70,98	71,99	72,24
Wasserstoff	7,22	7,04	7,02
Stickstoff	4,68	,,	4,67
Sauerstoff	,,	,,	16,07
			100,00.

Man bemerkt, dass diese Zusammensetzung dieselbe wie die des Codeïn ist [1]. Nach Bödeker enthält das Pelosinhydrat 8,21 Proc. Wasser (3 Atome).

Das Pelosin ändert sich an der Luft, namentlich unter Einfluss der Wärme und Feuchtigkeit.

Salpetersäure von mittler Stärke verharzt es.

Die *Pelosinsalze* sind im Allgemeinen leicht löslich und schwer krystallisirbar. Alkalien, Gerbsäure, Goldchlorid und Platinchlorid fällen dieselben.

Das *chlorwasserstoffsaure Pelosin*, $C_{36}H_{21}NO_6, HCl + 2 Aq.$ erhält man am besten in reinem Zustand, wenn man trocknes Chlorwasserstoffgas in eine Auflösung von (vorher bei 120° getrocknetem)

1) Bödeker glaubt, das Pelosin sei vielleicht identisch mit dem Berberin (§ 2236).

Pelosin in absolutem Aether leitet; es setzen sich weisse Flocken ab, welche man mit absolutem Aether wäscht. Getrocknet bildet das chlorwasserstoffsaure Pelosin ein weisses amorphes, stark hygroskopisches Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol; seine Auflösung hinterlässt beim Abdampfen einen Firniss. Das bei 110° getrocknete Salz ist wasserfrei.

Das *chlorplatinsaure Pelosin*, $C_{36} H_{21} NO_6, HCl, PtCl_2$ (bei 110°) ist ein blassgelber, amorpher, sehr elektrischer Niederschlag. Stark erhitzt, schmilzt es und bläht sich stark auf unter Verbreitung eines penetranten, sehr unangenehmen Geruches. Es enthält:

	Bödeker.		Berechnet.
Kohlenstoff	43,48	,,	42,60
Wasserstoff	4,88	,,	4,34
Platin	19,13	19,82	19,52.

Das *chromsaure Pelosin*, $2 C_{36} H_{21} NO_6, Cr_2 O_6, 2 HO + 2 Aq$. (?) wird beim Versetzen einer Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Pelosin mit zweifach chromsaurem Kali in gelben Flocken gefällt. Der Niederschlag bräunt sich beim Waschen. Einige Grade über 100° erhitzt, zersetzt es sich mit Heftigkeit unter Bildung von Chinoleïn [1]) und Phenylsäure.

§ 2255. Bödeker giebt den Namen *Pelluteïn* einem Zersetzungsproduct des Pelosinhydrat bei Berührung mit Luft und Licht. Das Pelosin wird nämlich dadurch gelb, entwickelt Ammoniak und wird unlöslich in Aether. Behandelt man das Product mit kochendem absolutem Alkohol, so lässt dieser eine kleine Menge brauner Ulminsubstanz in unlöslichem Zustand zurück, während er das Pelluteïn auflöst, welches sich beim Erkalten in bräunlich gelben Flocken abscheidet.

Das Pelluteïn verhält sich zu den Säuren wie das Pelosin. Bei 110° getrocknet, enthält es:

	Bödeker.	$C_{36} H_{19} NO_6$.
Kohlenstoff	73,90	72,7
Wasserstoff	6,18	6,3
Stickstoff	3,84	4,7
Sauerstoff	,,	,,

1) Die Identität dieser Base ist noch nicht durch die Analyse hergestellt.

Das *chlorplatinsaure Pelluteïn* ist ein Niederschlag, welcher 17,69 — 17,99 Proc. Platin enthält.

§ 2255ᵃ. Das *Pyridin*, $C_{10}H_5N$. — Dieser Name wurde von Anderson[1]) einem flüchtigen Alkali ertheilt, welches in den öligen Producten der trocknen Destillation der Knochen enthalten ist. Wenn man die basischen Theile dieser Producte auszieht, indem man sie mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Kalk behandelt und die so erhaltenen basischen Oele destillirt, geht das Pyridin mit den bei ungefähr 115⁰ kochenden Antheilen über. Letztere haben einen dem des Picolin ähnlichen Geruch (§ 1415), aber stärker und stechender, sie lösen sich in Wasser in allen Verhältnissen und geben mit Säuren sehr leicht lösliche Salze.

Das *chlorplatinsaure Pyridin*, $C_{16}H_{15}N$, HCl, $PtCl_2$ scheidet sich allmälig in abgeplatteten Prismen aus, wenn man die Auflösung der chlorwasserstoffsauren öligen Base mit Platinchlorid versetzt; es ist leicht löslich in siedendem Wasser, weniger in Alkohol und unauflöslich in Aether. Es enthält:

	Anderson.		Berechnet.
Kohlenstoff	21,48	20,29	21,03
Wasserstoff	2,30	2,24	2,10
Platin	34,30	34,56	34,60.

Beim Kochen mit Wasser scheint sich dieses Salz zu zersetzen unter Bildung eines andern Salzes in goldgelben Prismen.

Pyrrol nennt Runge[2]) eine flüchtige ölige Base, welche die Eigenschaft hat, mit Salzsäure befeuchtetem Tannenholz eine purpurrothe Färbung zu ertheilen. Es hat einen sehr unangenehmen Rübengeruch, entsteht bei der trocknen Destillation thierischer Substanzen, namentlich von Horn und Knochen und ist auch im Steinkohlentheer enthalten. Es röthet sich rasch bei Berührung mit Luft und wird zuletzt fast schwarz.

Man erhält das Pyrrol, wenn man die saure Flüssigkeit kocht, welche durch Behandlung der Destillationsproducte thierischer Substanzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht; es verdichtet sich dabei mit den Wasserdämpfen.

---

1) Anderson (1851), Ann. der Chem. u. Pharm. LXXX. 55.

2) Runge, Poggend. Ann. XXXI. 65. — Anderson, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXX. 63.

Nach Anderson ist das Pyrrol eine zusammengesetzte Base, deren Siedepunkt zwischen 100 und 18$8^0$ variirt. In einer kleinen Menge Chlorwasserstoffsäure gelöst, giebt es mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der sich in eine schwarze Masse verwandelt. Mit überschüssiger Säure gekocht, verwandelt es sich in eine rothe Substanz, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löslich in Alkohol und so consistent, dass man das Gefäss umkehren kann, worin man arbeitet, ohne dass sie herausfällt.

§ 2256. Das *Sanguinarin* [1]) findet sich nach Dana in der Wurzel der gemeinen Blutwurz, *Sanguinaria Canadensis*, *L.* (Familie der Papaveraceen).

Schiel stellt sie auf folgende Weise dar: man erschöpft die getrocknete gepulverte Wurzel mit Aether, filtrirt das Unlösliche ab und leitet einen Strom Chlorwasserstoffsäure in die Flüssigkeit; es wird unreines chlorwasserstoffsaures Sanguinarin gefällt, welches man in Wasser auflöst und mit Ammoniak niederschlägt. Man trocknet den Niederschlag, löst ihn in Aether, behandelt mit Thierkohle bis zur vollkommnen Entfärbung und fällt die völlig farblose Flüssigkeit durch salzsaures Gas. Der scharlachrothe Niederschlag von chlorwasserstoffsaurem Sanguinarin in Wasser gelöst und durch Ammoniak gefällt liefert das Sanguinarin in weissen Flocken.

Das Sanguinarin bildet nach dem Trocknen ein gelbliches, geschmackloses, zum Niesen reizendes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol; die Auflösung ist sehr bitter und von alkalischer Reaction. In einer Atmosphäre, welche saure Dämpfe enthält, färbt es sich sogleich roth.

Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Sanguinarin: C_{36} $H_{17} N O_8$ (?)

	Schiel [3]).			Berechnet.
Kohlenstoff	69,7	69,7	69,5	69,4
Wasserstoff	5,3	5,1	5,1	5,4
Stickstoff	5,2	.	..	4,5
Sauerstoff	,,	..	,,	20,7
				100,0.

1) Dana, Magaz. f. Pharm. XXIII. 125. — Schiel, Ann. der Chem. u. Pharm. XLIII. 233.

2) Die Analogie der Eigenschaften, welche das Sanguinarin mit dem Chelerythrin (§ 2238) darbietet, macht die Identität beider wahrscheinlich.

3) Schiel drückt das Sanguinarin durch die Formel $C_{37} H_{16} N O_8$ aus.

Das Sanguinarin schmilzt in der Wärme und verkohlt sich bei höherer Temperatur.

Salpetersäure zersetzt es.

Es sättigt die Säuren vollkommen und bildet damit meistens rothe, sehr bittere, in Wasser leicht lösliche Salze. Galläpfeltinctur fällt sie gelblich roth.

Das *chlorwasserstoffsaure Sanguinarin* ist von schönem Scharlachroth, leicht löslich in Alkohol und Wasser, besonders in der Wärme, unlöslich in Aether. Unter dem Mikroskop zeigt es ein krystallinisches Aussehen.

Das *chlorplatinsaure Sanguinarin* ist ein orangegelber Niederschlag.

§ 2257. Das *Solanin* [1]) wurde 1821 von Desfosses in den Beeren des Nachtschatten (*Solanum nigrum*) und der Kartoffel (*S. tuberosum*) entdeckt; man fand es später in den Stängeln, Blättern und Beeren mehrerer anderer Solaneen und insbesondere des Bittersüss (S. dulcamara). Besonders reichlich ist es in den Keimen, welche die Kartoffeln im Frühling und Winter in feuchten Kellern treiben.

Um das Solanin aus dem Nachtschatten zu erhalten, braucht man blos den Saft der reifen Beeren auszuziehen und Ammoniak hinzuzusetzen; das Solanin scheidet sich dann als grauliches Pulver ab. Man löst es in Alkohol, setzt etwas Thierkohle zu, filtrirt und dampft ab. Die Kartoffelkeime sind sehr vortheilhaft zur Darstellung des Solanin. Man zerschneidet sie in kleine Stücke, macerirt sie einen oder zwei Tage in mit Salzsäure angesäuertem Wasser, versetzt den Auszug mit Kalkhydrat in kleinen Portionen, bis zur schwach alkalischen Reaction. Man lässt den Niederschlag 24 Stunden lang setzen, sammelt ihn auf Leinwand, wäscht, trocknet in gelinder Wärme und kocht ihn mit Alkohol von 84 Proc. Die alkoholische Flüssigkeit wird alsdann siedend filtrirt; das Solanin setzt sich dann in krystallinischem Zustand ab. Die alkoholische Mutterlauge enthält noch Solanin, und

---

1) Desfosses (1821), Journ. de Pharm. VII. 414. — Morin, Journ. de Chim. médic. I, 84. — Payen u. Chevallier, ebenda I, 517. — Otto, Ann. der Chem. u. Pharm. VII. 150; XXVI. 232. — O. Henry, Journ. de Pharm. XVIII. 165. — Blanchet, Ann. de Chim. et de Phys. LIII. 414. — Reuling, Ann. der Chem. u. Pharm. XXX. 225. — Winckler, Repert. d. Pharm. LXXVI. 384. — Wackenroder, Archiv d. Pharm. XXXIII. 59. — Baumann, ebenda XXXIV. 23.

gesteht beim Abdampfen zur gallertigen Masse, welche beim Eintrocknen hornartig wird. Löst man die hornige Masse in einer Säure, fällt die Lösung mit Kalkhydrat und kocht den Niederschlag mit Alkohol bis zur Sättigung, so erhält man beim Erkalten noch mehr krystallisirtes Solanin.

Die kleinen Krystalle, welche sich beim Erkalten einer alkoholischen Solaninlösung abscheiden, bilden unter dem Mikroskop abgeplattete Prismen, welche gerade rhomboidische Säulen zu sein scheinen. Aus seinen Salzen durch ein Mineralalkali gefällt, bildet das Solanin gelatinöse Flocken, welche beim Trocknen hornig werden; in diesem Zustand ist es Hydrat. Unter dem Mikroskop betrachtet scheint die gallertige Masse aus feinen Nadeln zu bestehen. In trocknem Zustand hat das Solanin keinen Geruch, aber beim Befeuchten mit Wasser nimmt es einen schwachen Geruch an, ähnlich dem des Wassers, worin man Kartoffeln kocht. Sein bittrer, ekelhafter Geschmack bewirkt im Gaumen einen anhaltenden Reiz. Es ist in der Kälte wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen; in der Wärme löst es sich in Alkohol; seine Auflösung bläut geröthetes Lackmus. Es schmilzt in der Wärme und verkohlt sich bei höherer Temperatur; bei der trocknen Destillation liefert es eine saure Flüssigkeit und ein braunes empyreumatisches Oel.

Die Analysen, welche mit dem Solanin vorgenommen wurden, stimmen unter einander nicht überein.

	Blanchet.	*O. Henry.*
Kohlenstoff	62,0	75,00
Wasserstoff	8,9	9,14
Stickstoff	1,6	3,08
Sauerstoff	27,5	12,78
	100,0	100,00.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Solanin orange; diese Färbung geht allmälig in Dunkelviolett und Braun über. Salpetersäure und concentrirte Salzsäure färben es gelb.

Wenn man eine alkoholische Auflösung von Solanin mit Jod versetzt, so erhält man eine braune, amorphe, in Wasser unlösliche Verbindung.

Das Solanin ist giftig. Zwei oder drei Gran schwefelsaures Solanin tödten ein Kaninchen in einigen Stunden. Es lähmt die hinteren Extremitäten dieser Thiere; diese Wirkung äusserte sich selbst

bei dem Hornvieh, dem man Spülicht von gekeimten Kartoffeln zu fressen gab.

Die *Salze des Solanin* sind im Allgemeinen leicht löslich und grossentheils nicht krystallisirbar. Sie präcipitiren auf Zusatz von ätzenden und kohlensauren Alkalien das Solanin, werden aber von Platinchlorid nicht gefällt und reduciren Gold- und Silbersalze.

Die Eigenschaften der Solaninsalze sind nach Baumann folgende:

Das *chlorwasserstoffsaure Solanin* ist leicht auflöslich und gummiartig. Nach Blanchet absorbiren 100 Th. Solanin 4,2 Th. salzsaures Gas.

Das *schwefelsaure Solanin* erhält man als körnig krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse. Seine Auflösung trübt sich beim Kochen und enthält dann ein saures gummiartiges Salz. Nach Desfosses neutralisiren 100 Th. Solanin 10,98 Th. Schwefelsäure.

Das *chromsaure Solanin* bildet dunkelgelbe Nadeln.

Das *salpetersaure Solanin* bildet eine gummiartige Masse.

Das *phosphorsaure Solanin* wird als weisses, krystallinisches Pulver gefällt.

Das *ameisensaure Salz* ist gummiartig.

Das *oxalsaure Solanin* bildet schwer auflösliche Blätter, die sich auf Zusatz von Oxalsäure selbst aus schwefelsaurem Solanin niederschlagen.

Das *cyanwasserstoffsaure Salz* ist gummiartig.

Das *ferrocyanwasserstoffsaure Solanin* fällt in weissen Flocken nieder auf Zusatz von Ferrocyankalium zur Lösung eines Solaninsalzes.

Das *essigsaure Solanin* ist leicht löslich und gummiartig.

Das *weinsaure, äpfel-* und *citronsaure Salz* sind gummiartig.

Das *bernsteinsaure Salz* krystallisirt in dünnen Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Das *schleimsaure Solanin* krystallisirt in Kugeln, die aus dünnen, in Wasser leicht löslichen Nadeln bestehen.

Das *benzoësaure Salz* ist gummiartig.

Das *gallusgerbsaure Solanin* ist ein flockiger Niederschlag, welcher sich wieder auflöst, wenn man die Flüssigkeit erhitzt, und scheidet sich dann in Kugeln ab, die aus Nadeln bestehen, ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser.

Das *gallussaure Salz* ist amorph und auflöslich.

Das *mellithsaure Solanin* ist ein neutrales Salz, dessen Auflösung sich beim Eintrocknen zersetzt, indem es freie Mellithsäure abscheidet (Karmrodt).

§ 2258. Das *Sparteïn*[1], $C_{16}H_{13}N$ (?) findet sich nach Stenhouse im Besenginster, *Spartium L.* (*Cytisus Scoparius, Linck*). Die Abkochung dieser Pflanze gesteht beim Erkalten zur grünlichbraunen Gallerte, welche der Hauptsache nach aus gelbem Farbstoff (Scoparin), Chlorophyll und Sparteïn besteht. Man nimmt diese Gallerte in kochendem, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser auf; das Chlorophyll und der Farbstoff werden beim Erkalten gefällt und das Sparteïn bleibt in der sauren Mutterlauge. Man concentrirt diese durch Abdampfen und destillirt den Rückstand mit einem Ueberschuss von Aetznatron, so lange das Uebergehende einen stark bittern Geschmack hat. Man sättigt dieses Product mit Kochsalz, scheidet das sich trennende basische Oel ab und rectificirt es mehrmals.

Das Sparteïn ist ein farbloses, wenig flüssiges Oel, schwerer als Wasser, von schwachem Geruch, der an den des Anilin erinnert, und von äusserst bitterem Geschmack. Frisch destillirt ist es völlig klar, der Luft ausgesetzt, bräunt es sich allmälig. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, besitzt eine stark alkalische Reaction, neutralisirt die Säuren vollkommen und destillirt bei 287°, indem es sich schwach gelb färbt. Es scheint $C_{16}H_{13}N$ zu enthalten, wenigstens ergab es bei der Analyse[2]:

	Stenhouse.		Berechnet.
Kohlenstoff	76,68	76,70	77,2
Wasserstoff	11,02	11,17	10,5
Stickstoff	„	„	12,3
			100,0.

Kochende concentrirte Salpetersäure zersetzt das Sparteïn. Das Product mit Chlorcalcium behandelt, giebt Chloropikrin (§ 374); mit Kali gesättigt und der Destillation unterworfen, liefert es eine flüchtige Base.

Kochende Salzsäure verändert gleichfalls das Sparteïn unter Entwicklung eines mäuseähnlichen Geruches.

---

1) Stenhouse (1851), Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVIII. 15.

2) Stenhouse nimmt die Formel $C_{15}H_{13}N$ an.

Brom erhitzt sich mit dem Sparteïn stark und verwandelt es in ein braunes Harz.

Wenn man Sparteïn zu einer neutralen Lösung von Kupferchlorid setzt, so erhält man einen grünen Niederschlag, der Sparteïn enthält. Mit neutralem und basisch essigsaurem Blei erhält man gleichfalls Niederschläge.

Das Sparteïn ist giftig und besitzt narkotische Eigenschaften.

Das *chlorwasserstoffsaure Sparteïn* wurde noch nicht in krystallisirtem Zustande dargestellt.

Das *chlorplatinsaure Sparteïn*, $C_{16} H_{13} N, HCl, PtCl_2 + 2 Aq.$ (?) erhält man als gelben Niederschlag auf Zusatz von Platinchlorid zur Auflösung des chlorwasserstoffsauren Sparteïn. Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, löst sich aber in der Wärme ohne Veränderung in Salzsäure und scheidet sich aus der Auflösung in rhombischen Prismen ab. (Von Miller beobachtete Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \bar{P} \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$. Neigung von $\infty P : \infty P$, in der Ebene der zwei Horizontalaxen, = 105° 24′; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$, und derselben Ebene = 97° 48′).

Das chlorplatinsaure Sparteïn enthält 2 Atome Wasser (beobachtet 5,54—5,57), die es beim Austrocknen bei 130° verliert. Das krystallisirte Salz (im Vacuum getrocknet) enthält:

	Stenhouse.				Berechnet.
Kohlenstoff	26,55	26,33	,,	,,	27,5
Wasserstoff	4,99	4,74	,,	,,	4,5
Platin	29,02	28,63	28,73	28,75	28,3.

Das *chlorquecksilbersaure Sparteïn*, $C_{16} H_{13} N, HCl, HgCl$ (?), erhält man als krystallinischen Niederschlag, wenn man eine Auflösung von Sparteïn in Salzsäure mit Quecksilberchlorid versetzt. Diesen Niederschlag kann man krystallisirt erhalten durch Auflösung in warmer Salzsäure. Die Krystalle, welche man dabei erhält, gehören dem rhombischen System an. (Beobachtete Combination $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} 2 . \infty \breve{P} 2 . P . \breve{P} \infty$. Neigung von $\infty P : P$, welche die Scheitelkanten des primitiven Oktaëders bildet, = 131° 32′ und 120° 6′; von $P : P$, welche die Seitenkanten bildet, = 75° 24′; von $\breve{P} \infty . \breve{P} \infty$ in der Ebene der zwei Horizontalaxen = 54° 50′; von $\infty P 2$:

$\infty \breve{P} \infty = 151^{0} 5'$; von $\infty \bar{P} 2 : \infty \breve{P} \infty = 114^{0} 21'$. Vollkommen spaltbar parallel $\infty \breve{P} \infty$). Das chlorquecksilbersaure Sparteïn ist fast unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in der Wärme in Salzsäure, welche es beim Erkalten in perlmutterglänzenden Krystallen abscheidet.

Das *salpetersaure Sparteïn* scheint nicht krystallisirbar zu sein.

Das *pikrinsaure Sparteïn*, $C_{16} H_{13} N, C_{12} H_3 (NO_4)_3 O_2$ (?) krystallisirt in langen, gelben, glänzenden Nadeln, ähnlich dem pikrinsauren Kali, sehr wenig auflöslich in der Kälte in Wasser und Alkohol, etwas mehr bei Siedhitze. Kali zersetzt es in der Kälte nicht. Es ergab bei der Analyse:

	Stenhouse.		Berechnet.
Kohlenstoff	46,51	46,63	47,7
Wasserstoff	4,75	4,86	4,5
Stickstoff	15,68	„	15,8.

§ 2259. *Thymin.* — Wenn man die Kalbsdrüse (*Thymus* der Anatomen) gehörig entfettet und mit kaltem Wasser erschöpft, erhält man eine röthliche, sehr saure Flüssigkeit, welche beim Abdampfen im Wasserbad ein braunes, flockiges Coagulum hinterlässt. Die darüber stehende Flüssigkeit ist vollkommen klar; concentrirte Barytlösung fällt Phosphorsäure und Schwefelsäure daraus. Wenn die zurückbleibende Flüssigkeit im Wasserbad abgedampft wird, bedeckt sie sich mit käseartigen Häutchen, welche aus einer organischen Substanz und kohlensaurem Baryt bestehen; der syrupartige Rückstand ist braun und zeigt den Geruch der Fleischbrühe.

Dieser Rückstand enthält das Thymin von Gorup-Besanez[1]). Es setzt sich in unreinem Zustand auf Zusatz von Alkohol oder Aether zu der syrupartigen Lösung ab; es schlägt sich jedoch erst nach längerer Zeit nieder; es ist körnig, durchscheinend, nicht krystallinisch; man reinigt es mit kochendem Alkohol, welcher das Thymin auflöst, um es beim Erkalten als glänzendes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver abzusetzen.

$10^1/_2$ Kil. Kalbsdrüse ergaben nach diesem Verfahren 20 Centigramm Thymin.

1) Gorup-Besanez, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIX. 114.

Das Thymin hat weder Geruch, noch Geschmack. Es ist sehr leicht löslich in Wasser; wässriger Alkohol löst es nur in der Wärme auf; absoluter Alkohol und Aether lösen es nicht auf. Es hat keine Einwirkung auf Lackmus. In einer Röhre erhitzt schmilzt es, liefert ein krystallinisches Sublimat und entwickelt alkalische Dämpfe von einem der Blausäure ähnlichen Geruch.

Ammoniak und Kali lösen es leicht auf.

Seine Auflösungen werden weder durch salpetersaures Silber, noch durch Chlorzink oder Quecksilberchlorid gefällt.

Die *Salze des Thymin* sind krystallisirbar.

Das *chlorwasserstoffsaure Thymin* bildet verwitternde, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Das *chlorplatinsaure Thymin* krystallisirt in Oktaëdern, ist ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Das *schwefelsaure Thymin* krystallisirt in verwitternden hexagonalen Tafeln.

§ 2260. Das *Veratrin*[1], $C_{34}H_{21}NO_6$ (?) 1818 von Meissner entdeckt, findet sich in den Sabadillsamen (*Veratrum Sabadilla*), in der weissen Niesswurz (*Veratrum album*) und wahrscheinlich in noch andern Arten von Veratrum.

Um das Veratrin auszuziehen, erschöpft man die von ihren Hüllen befreiten, gepulverten Sabadillsamen mit durch Schwefelsäure angesäuertem Alkohol von 0,865; man behandelt den Auszug mit überschüssigem Aetzkalk, filtrirt und verdampft den Alkohol. Den Rückstand behandelt man zuerst mit Wasser, dann mit sehr wenig verdünnter Schwefelsäure; man fällt hierauf die Auflösung durch überschüssiges Ammoniak. Es setzt sich so ein weisses Pulver ab, welches man durch Auflösung in Aether reinigt.

Merck wendet siedendes, mit Salzsäure versetztes Wasser zur Extraction des Veratrin an, verdampft den Auszug zur Syrupconsistenz, fügt so viel Salzsäure hinzu, dass ein Niederschlag entsteht, filtrirt, zersetzt die Flüssigkeit in der Wärme mit überschüssigem Kalk, behandelt den Niederschlag warm mit Alkohol, dampft den

1) Meissner (1818), Neues Journ. v. Trommsdorff V: 3. — Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. LII. 352. — Merck, Traité de Chim. organique de Liebig, französische Ausgabe II. 617.

Auszug ab, löst den Rückstand in verdünnter Essigsäure, fällt mit Ammoniak und reinigt den Niederschlag mit Aether.

5 Kilogramme Sabadillsamen geben 10 bis 15 Gramme Veratrin[1]).

Das Veratrin bildet gewöhnlich ein weisses oder grünlich weisses krystallinisches Pulver. Aus Alkohol krystallisirt es bei freiwilliger Verdunstung in langen basischen Prismen (Merck). Es ist geruchlos, eine kleine Menge Veratrinpulver in die Nase gebracht, bewirkt heftiges Niessen in Begleitung von Kopfschmerzen und allgemeinem Uebelbefinden. Es ist sehr scharf und giftig; innerlich genommen, bewirkt es Brechen und Durchfall; 3 Milligramme tödten eine kleine Katze innerhalb 10 Minuten. Es ist unauflöslich in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten, leicht in Alkohol und schwer in Aether auflöslich. Die Auflösungen bläuen Lackmus.

Es enthält[2]):

	Dumas u. Pelletier.	*Couerbe.*		$C_{24} H_{21} N O_6$ (?)
Kohlenstoff	66,75	70,48	70,78	71,0
Wasserstoff	8,54	7,67	7,64	7,3
Stickstoff	5,04	5,43	5,21	4,9
Sauerstoff	,,	,,	,,	16,8
				100,0.

Diese Analysen entbehren der Controle.

Das Veratrin schmilzt in der Hitze leicht und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Concentrirte Salpetersäure nimmt anfangs eine scharlachrothe und dann eine gelbe Farbe davon an. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit gelb, dann blutroth und endlich violett.

Die *Salze des Veratrin* haben einen brennend scharfen Geschmack.

---

1) Nach Couerbe enthält der Sabadillsamen zwei Basen, wovon die eine das Sabadillin, in siedendem Wasser löslich wäre. Allein nach Simon ist dieses Sabadillin nichts als ein Gemenge von harzsaurem Natron und harzsaurem Veratrin: wenn man es in verdünnter Schwefelsäure löst, kann man durch Ammoniak Veratrin daraus fällen.

2) Diese Analysen sind mit dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffes berechnet.

Das *chlorwasserstoffsaure Veratrin* krystallisirt in kurzen Nadeln und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das *chlorplatinsaure Veratrin* scheidet sich als gelber krystallinischer Niederschlag beim Abdampfen eines Gemenges von chlorwasserstoffsaurem Veratrin und Platinchlorid ab.

Das *schwefelsaure Veratrin* krystallisirt bei langsamer Verdunstung in Nadeln, welche 14,66 Proc. Schwefelsäure, so wie Krystallwasser enthalten, welches beim Schmelzen des Salzes entweicht (Couerbe).

Das *überjodsaure Veratrin* erhält man als butterartige Masse, die bald hart und harzig wird, wenn man eine alkoholische mit Ueberjodsäure gesättigte Auflösung von Veratrin in den Trockenraum stellt; das Mikroskop lässt eine Menge von Krystallen darin erkennen (Langlois).

Das *weinsaure Veratrin* ist leicht löslich in Wasser.

§ 2261. *Zweifelhafte Basen.* — Wir werden uns darauf beschränken, die Namen folgender Basen zu erwähnen, deren Existenz sehr problematisch ist:

Das *Apirin* [1]) in der Nuss von *Cocos lapida* (Bizio).

Das *Asadirin* [2]) in der *Melia Azadirachta* (Piddington).

Das *Belladonnin* [3]) in den Blättern und Stängeln der Belladonna (Lübekind).

Das *Buxin* [4]) im Bux, *Buxus sempervirens* (Faure).

Das *Capsicin* in der Samenhülle des spanischen Pfeffers, *Capsicum annuum* (Braconnot [5])).

Das *Carapin* [6]) in der Rinde der guianischen Carapa (Petroz u. Robinet).

Das *Castin* in der Frucht von *Vitex Agnus Castus, L.*, Familie der Verbenaceen (Landerer).

---

1) Bizio, Journ. de Chim. médic. October 1833 S. 495.

2) Piddington, Magaz. f. Pharm. v. Geiger XIX. 50.

3) Lübekind, Arch. f. Pharm. XVIII. 75.

4) Faure, Journ. de Pharm. XVI. 428. — Couerbe, Journ. de Pharm. 1834, Jan.

5) Braconnot, Ann. de Chim et de Phys. VI. 122.

6) Petroz u. Robinet, Journ. de Pharm. VII. 351.

Das *Chaerophyllin*[1]) in den Samen des *Chaerophyllum bulbosum*, die man mit Kali destillirt (Polstorf).

Das *Cicutin*[2]) im Wasserschierling, *Cicuta virosa*, Lam. (Polex).

Das *Convolvulin* in der Wurzel der Harzwinde, *Convolvulus Scammonia*, L. (Clamor Marquart).

Das *Crotonin*[3]) in den Purgirkörnern, *Croton Tiglium* (Brandes). Nach Weppen ist das Crotonin nichts als eine Verbindung von Magnesia und Fettsäure.

Das *Cusparin*[4]) in der ächten Angustura, *Cusparia febrifuga* (Saladin).

Das *Cynapin* in der Hundepetersilie, *Aethusa Cynapium* (Ficinus).

Das *Daphnin* in der Seidelbastrinde, *Daphne Gnidium* und *Mezereum* (Vauquelin[5])).

Das *Esenbeckin* in der Rinde der *Esenbeckia febrifuga*, Mart., *Evodia febrifuga*, Aug. Saint-Hilaire (Buchner[6])).

Das *Eupatorin*[7]), im Wasserhanf, *Eupatorium cannabinum*, L. (Righini).

Das *Euphorbin*[8]) in den Euphorbien (Buchner u. Herberger).

Das *Fagin* in den Buchnüssen, *Fagus sylvatica*, L. (Zanon).

Das *Fumarin*[9]) im Erdrauch, *Fumaria officinalis* (Peschier).

Das *Hederin*[10]) im gemeinen Epheu, *Hedera Helix* (Vandamme u. Chevallier).

---

1) Polstorf, N. Archiv f. Pharm. v. Brandes XVIII. 176.

2) Polex, Archiv f. Pharm. XVIII. 174. — Wittstein, Repert. d. Pharm. v. Buchner XVIII. 19.

3) Brandes, Archiv f. Pharm. IV. 173. — Fr. Weppen, Ann. der Chem. u. Pharm. LXX. 254.

4) Saladin, Journ. de Chim. méd. IX. 388; und Ann. der Chem. u. Pharm. XII. 253.

5) Vauquelin, Ann de Chim. LXXXIV. 174. — L. G. Gmelin u. Baer, Diss. über d. Seidelbastrinde, Tübingen, 1822.

6) Buchner, Repert. d. Pharm. XXXI. 481; XXXVII. 1.

7) Righini, Mag. f. Pharm. XXV. 98.

8) Buchner u. Herberger, Repert. d. Pharm. XXXVII.

9) Peschier, Journ. v. Trommsdorff XVII. 2, 80. — Merck, ebenda XX. 2, 16.

10) Vandamme u. Chevallier, Journ. de Chim. médic. [2] VI. 581.

Das *Jamaïcin*[1]) in der Wurmrinde von Jamaica und von Surinam, *Geoffroya inermis*, Sw. von der Familie der Leguminosen (Hüttenschmidt).

Das *Pereirin*[2]) in der Rinde des *Pao Pereira*, ein Waldbaum Brasiliens, *Vallesia inedita* von der Familie der Apocyneen; es ist ein fiebervertreibendes Mittel.

Das *Surinamin*[3]) in der Wurmrinde von Jamaica und von Surinam (Hüttenschmidt).

Das *Violin* in den Veilchen (Boullay).

Wir wollen nur noch erwähnen des *Odorin*, *Animin*, *Olanin* und *Ammolin*, öliger, flüchtiger Basen, von Unverdorben[4]) aus Dippels Oel dargestellt. Ihre Salze sollen die Eigenschaft haben, öl- oder pechartig zu sein.

Indifferente Stoffe.

§ 2262. Die noch nicht in Reihen gebrachten indifferenten Stoffe sollen in nachstehender Ordnung beschrieben werden:

Aloë (Aloëtin und Nitroderivate).

Stickstofffreie Substanzen (Campherarten, Extractiv-, Bitter-, Farbstoffe u. s. w.)

Aetherische Oele.

Harze.

Cautschuk und *Guttapercha.*

Producte der trocknen Destillation.

Stickstoffsubstanzen (Albumin, Fibrin, Caseïn, Leim u. s. w.).

Aloë.

§ 2263. Die Aloë des Handels ist der eingedickte Saft mehrerer Arten der Gattung Aloë (Familie der Liliaceen). Man stellt sie vornehmlich aus Aloë soccotrina in Arabien, auf der Insel Socotora

---

1) Hüttenschmidt, Magaz. f. Pharm. v. Geiger, Sept. 1824. — Winckler, Pharm. Centralbl. 1840 S. 120.

2) Goos, Pharm. Centralbl. 1839 S. 610. Repert. d. Pharm. v. Buchner XXVI. 32. — Peretti, Annali medic. chirurg. di Roma I. fascic. 3.

3) Hüttenschmidt, a. a. O. — Winckler, a. a. O.

4) Unverdorben, Poggend. Ann. VIII. 253. — Unverdorben u. Reichenbach, ebenda XXIV. 464.

und an der gegenüberliegenden Küste von Afrika; von der *Aloë spicata* und *A. linguaeformis* am Cap der guten Hoffnung; der *A. vulgaris* oder *sinuata* auf Barbadoës und Jamaica.

Man bereitet die guten Sorten der Aloë, indem man an der Sonne den Saft eintrocknet, welcher freiwillig aus den Blättern ausfliesst, woran man die Spitze abgeschnitten hat; der Auszug, den man durch Auskochen oder Auspressen der Blätter gewinnt, ist weniger gesucht.

Die Aerzte wenden die Aloë häufig als Purgirmittel in der Form von Pillen, Elixir oder Tinctur an.

Die Aloë soccotrina ist eine der geschätztesten Sorten. Sie kommt im Handel in grossen, rothbraunen Massen von glänzendem, muschligem Bruch, in dünnen Stücken mit rother Farbe durchsichtig. Sie lässt sich leicht in ein Pulver von safrangelber Farbe verwandeln; sie besitzt einen schwachen Myrrhengeruch, einen bittern, lange anhaltenden Geschmack. Sie löst sich in Alkohol und siedendem Wasser vollständig auf.

Die andern Sorten der Aloë gleichen mehr oder weniger der Aloë succotrina.

Das purgirende Princip, welches sie enthalten, ist eine krystallisirbare, sehr veränderliche Substanz, das Aloïn, welches Smith und Stenhouse [1]) aus der Aloë von Barbadoës darzustellen gelang.

Dieses Aloïn verwandelt sich durch Salpetersäure in *Chrysaminsäure*, deren Beschreibung später nachfolgen wird (§ 2268). Mit rother Aloë giebt die Salpetersäure ausserdem *Aloëtinsäure* (§ 2267) und Pikrinsäure (Chrysolepinsäure § 1373).

§ 2264. *Aloïn*, $C_{38}H_{18}O_{14}$ (?). Zur Darstellung dieser Substanz mengt man Aloë von Barbadoës mit Sand, um das Zusammenkleben zu verhindern, behandelt sie mehrmals mit kaltem Wasser und verdunstet die Auszüge im Vacuum zur Syrupconsistenz. Man lässt die Flüssigkeit einige Tage an einem kühlen Orte stehen, wobei sie zu einer Masse von kleinen körnigen mehr oder weniger gefärbten Krystallen gesteht. Man presst dieselben zwischen doppeltem Fliesspapier aus und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus höchstens auf 65° erwärtem Wasser. Man muss es vermeiden, die

---

1) Stenhouse (1851), Phil. Magaz. [3] XXXVII. 481; u. Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVII. 208.

Flüssigkeit bis zum Sieden zu erhitzen, indem sich das Aloïn bei 100° sehr rasch verändert.

Stenhouse gelang es nur mit der Aloë von Barbadoës, das Aloïn zu isoliren.

Die Aloë vom Cap und die Succotrina enthalten in grosser Menge fremde Substanzen[1]), welche die Krystallisation des Aloïn verhindern. Ausserdem, wenn man Aloïn in die gefärbte Mutterlauge bringt, woraus sich dasselbe abgesetzt hat, und versucht es neuerdings auszuziehen, bringt man es nicht mehr dahin, die Krystalle zu erhalten, indem sich die Flüssigkeit dunkel färbt und immer mehr verändert.

Das reine Aloïn setzt sich aus einer warm bereiteten alkoholischen Lösung in kleinen blassgelben, prismatischen, sternförmig gruppirten Nadeln ab. Sein Geschmack, anfangs süsslich, ist von ausserordentlicher Bitterkeit. In der Kälte ist es wenig löslich in Wasser und Alkohol, es löst sich weit besser in der Wärme, die hellgelbe Auflösung ist ohne Einwirkung auf Reagenzpapier.

Bei 100° getrocknet enthält es:

	Stenhouse.			$C_{34} H_{18} O_{14}$.
Kohlenstoff	60,51	60,67	60,72	61,07
Wasserstoff	5,66	5,65	5,42	5,39
Sauerstoff	,,	,,	,,	33,54
				100,00.

Das Aloïn, einfach getrocknet im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur, scheint 1 Atom Krystallwasser zu enthalten (Stenhouse).

Einige Stunden im Wasserbad erwärmt, verwandelt sich das Aloïn allmälig in ein braunes Harz. Bei 150° schmilzt es und ver-

---

1) Edmund Robiquet hat in der Aloë succotrina gefunden:

Reine Aloë . . .	85,00
Humussaures Kali .	2,00
Schwefelsauren Kalk	2,00
Kohlensaures Kali .	Spuren
Kohlensauren Kalk .	Spuren
Phosphorsauren Kalk	Spuren
Gallussäure . . .	0,25
Albumin	8,00

Was Robiquet reine Aloë nennt, scheint mehr oder weniger verändertes Aloïn zu sein.

harzt sich dann schneller. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, fängt Feuer und brennt mit russiger Flamme. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert es ein flüchtiges, etwas aromatisches Oel, so wie eine bedeutende Menge Harz.

Die fixen ätzenden und kohlensauren Alkalien [1]) lösen das Aloïn leicht mit dunkel orangegelber Farbe auf; die Flüssigkeit bräunt sich schnell, indem sie sich bei Berührung mit Luft oxydirt. Aetzendes und kohlensaures Ammoniak haben dieselbe Wirkung. Zum Sieden erhitzt mit einem Alkali oder mit concentrirter Säure, verwandelt es sich rasch in braunes Harz.

Wenn man Chlor in eine wässrige Auflösung von Aloïn leitet [2]), so entsteht ein dunkelgelbes, nicht krystallisirbares Product, welches Chlor enthält.

Chlorcalciumauflösung färbt das Aloïn dunkel orange, was aber bald in Braun übergeht.

Brom verwandelt das Aloïn in ein Bromderivat (§ 2265).

---

1) Bei der Destillation der Aloë mit der Hälfte ihres Gewichtes gebrannten Kalk erhielt Edmund Robiquet (Journ. de Pharm. [3] X. 167 u. 241) in sehr kleiner Menge (1 Proc.) ein farbloses Oel (Aloïsol) von starkem, durchdringendem Geruch, unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, bei 130° siedend und von 0,877 spec. Gew.

Dieses Oel enthielt:

	Analyse.		$C_8 H_6 O_2$
Kohlenstoff	61,54	60,42	61,54
Wasserstoff	7,68	7,26	7,69
Sauerstoff	,,	,,	30,77
			100,00.

Der Berührung mit Luft überlassen oder der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure unterworfen, verwandelt sich dieses Oel in eine flüssige, rothbraune Säure, welche schwerer ist als Wasser und einen entschiedenen Castoreumgeruch entwickelt. Mit Kupferoxyd oder Chromsäure behandelt, zersetzt es sich in Wasser, Kohlensäure und Benzoylwasserstoff.

2) Bei Behandlung des Aloësaftes mit Chlor erhielt E. Robiquet einen gechlorten krystallisirten Körper (Chloraloïl), der sich ohne Zersetzung verflüchtigt und bemerkenswerth durch eine grosse Menge Sauerstoff. Die Analyse dieses Products ergab: Kohlenstoff 50,98—50,37; Chlor 23,47—23,98. Robiquet leitet daraus die Formel $C_{12} Cl O_5$; er behauptet, man erhalte bei Behandlung dieses Körpers mit Kali lediglich kohlensaures und Chlorsalz, was mir unmöglich erscheint. Wenn man die alkoholische Auflösung des Aloësaftes mit Chlor behandelt, soll sich unter andern Producten auch ein krystallisirbarer und fixer gechlorter Körper erzeugen, welcher $C_{10} H_4 Cl O$ enthalte.

Diese Beobachtungen entbehren der Controle.

Quecksilberchlorid, salpetersaures Silber und neutrales essigsaures Blei schlagen das Aloïn nicht nieder; auch eine verdünnte Lösung von basisch essigsaurem Blei nicht, concentrirte Auflösung dagegen liefert einen dunkel gelben Niederschlag, der sich in Wasser auflöst und an der Luft schnell verändert.

Wenn man Aloïn in kleinen Portionen in der Kälte in rauchende Salpetersäure bringt, löst sie sich mit rother Farbe ohne Entwicklung röthlicher Dämpfe. Wenn man zu der Flüssigkeit viel concentrirte Schwefelsäure setzt, so wird eine gelbe unkrystallisirbare Nitrosubstanz gefällt.

Mit concentrirter Salpetersäure digerirt entwickelt das Aloïn röthliche Dämpfe und verwandelt sich in Chrysaminsäure, ohne dass sich Pikrinsäure bildet (wie bei Behandlung der rohen Aloë).

Ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure greift das Aloïn an unter Bildung eines krystallisirbaren Syrups (ohne Chloranil).

Das Aloïn hat auf den thierischen Organismus eine purgirende Wirkung. Nach Smith haben 2 oder 4 Gran Aloïn eine weit stärkere Wirkung als 10 bis 15 Gran Aloë.

§ 2265. *Bromaloïn* [1], $C_{34}\ H_{15}\ Br_3\ O_{14}$ (?). — Wenn man einen Ueberschuss von Brom einer kalten wässrigen Auflösung von Aloïn zusetzt, so entsteht sogleich ein gelber Niederschlag, dessen Menge in der Ruhe zunimmt, während die darüber stehende Flüssigkeit sich mit Bromwasserstoffsäure sättigt. Man krystallisirt den Niederschlag aus siedendem Alkohol.

Das Bromaloïn scheidet sich beim Erkalten in gelben, glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln ab, die weit grösser sind als die des Aloïn. Es ist in der Kälte schwerer löslich als dieses, löst sich aber leicht in kochendem Wasser; die Auflösung ist auf Reagenzpapier ohne Wirkung.

Es hat bei der Analyse ergeben:

	Stenhouse.		Berechnet.
Kohlenstoff	35,43	35,53	35,73
Wasserstoff	2,71	2,86	2,62
Brom	42,16	41,78	42,02
Sauerstoff	„	„	19,63
			100,00.

1) Stenhouse (1851), Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVII. 212.

Nitroderivate der Aloë.

§ 2266. Wenn man Aloë mit Salpetersäure behandelt, erhält man Producte, deren Beschaffenheit je nach der Concentration der Flüssigkeiten und der Dauer der Einwirkung verschieden ist. Die Substanz, welche zuerst entsteht, bei Anwendung einer Säure von mittler Concentration, ist die *Aloëtinsäure*; mehr concentrirte Säure verwandelt diese in *Chrysamminsäure* [1]) und bildet zugleich Pikrin- und Oxalsäure.

§ 2267. *Aloëtinsäure* [2]), auch künstliches Aloëbitter oder Polychromsäure genannt, $C_{14} H_2 (N O_4)_2 O_2 + Aq.$ (?). — Zur Darstellung derselben erhitzt man Aloë mit 8 Theilen concentrirter Salpetersäure und nimmt die Masse vom Feuer, sobald sie anfängt, rothe Dämpfe zu entwickeln. Hat die Gasentwicklung wieder aufgehört, so concentrirt man die Flüssigkeit durch Abdampfen, bis sie ein gelbes Pulver abscheidet, dessen Menge man vermehren kann, wenn man Wasser zusetzt. Dieses Pulver, zuerst mit Wasser gewaschen, dann mit siedendem Alkohol behandelt, giebt Aloëtinsäure an diese Flüssigkeit, während Chrysamminsäure ungelöst bleibt. Man lässt die alkoholische Auflösung verdunsten und reinigt den Niederschlag durch wiederholte Krystallisation (Mulder).

Man kann das gelbe Pulver, welches durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë entsteht, auch mit kohlensaurem Kali behandeln; man erhält dann aloëtinsaures Kali, welches sehr leicht löslich

---

1) Nach Mulder erhält man noch eine dritte Säure, die *Aloëresinsäure*, deren Bildung der der Aloëtin- und Chrysamminsäure vorangeht. Um die Aloëresinsäure darzustellen, sättigt man die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, welche man durch's Filter von dem gelben Niederschlag von Aloëtinsäure getrennt hat; man entfernt den Niederschlag, der oxalsaures Salz enthält, und schlägt die filtrirte Flüssigkeit durch essigsaures Blei nieder. Der Bleiniederschlag enthält veränderliche Mengen Oxyd (Mulder drückt ihn durch die Formel $C_{14} H_3 NO_{12}$, 3 Pb O aus). Durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, liefert er Aloëresinsäure als braune amorphe Masse. Sie bildet mit den Alkalien und Erden auflösliche Salze und amorphe unlösliche Salze mit dem grössten Theil der übrigen Metalloxyde. Siedende Salpetersäure verwandelt sie in Aloëtin- und Chrysamminsäure.

2) Braconnot, Ann. de Chim. LXVIII. 28. — Chevreul, ebenda LXXIII. 46. — Liebig, Poggendorffs Ann. XIII. 205. — Boutin, Revue scientif. I. 100. — Vgl. auch die angeführten Quellen § 2268 für die Chrysamminsäure.

in Wasser ist, während das chrysamminsaure Kali darin sehr wenig löslich ist (Schunck).

Die Aloëtinsäure bildet ein pomeranzengelbes krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem und ziemlich leicht in Alkohol.

Es scheint $C_{14} H_2 (NO_4)_3 O_2 + Aq.$ zu enthalten (Mulder[1]):

	Schunck.	*Mulder.*			Berechnet.
Kohlenstoff	40,75	41,6	41,5	41,5	41,4
Wasserstoff	1,73	1,5	1,7	1,4	1,5
Stickstoff	„	14,5	14,4	14,4	13,8
Sauerstoff	„	„	„	„	43,3
					100,0.

Ammoniak löst die Aloëtinsäure mit violetter Farbe auf unter Bildung einer Amidverbindung. Wenn man trocknes Ammoniakgas auf Aloëtinsäure leitet, so erhitzt sich die Masse bis zur Entzündung.

Kali und Natron lösen die Aloëtinsäure mit rother Farbe.

Kochende concentrirte Salpetersäure verwandelt die Aloëtinsäure in Chrysamminsäure (während sich zugleich Oxal- und Pikrinsäure bildet, Schunck).

Das *aloëtinsaure Kali* bildet bei sehr langsamer Verdunstung glänzende rubinrothe Nadeln, die sich leicht in Wasser mit blutrother Farbe lösen.

Das *aloëtinsaure Natron* ist gleichfalls leicht auflöslich.

Der *aloëtinsaure Baryt* bildet ein braunrothes Pulver, unlöslich in Wasser (Mulder; löslich, Schunck). Man erhält es, wenn man Aloëtinsäure mit einem Ueberschuss von essigsaurem Baryt digerirt. Bei 120° getrocknet, scheint es $C_{14} H Ba (NO_4)_3 O_2 + 2 Aq.$ zu enthalten.

In der That hat es ergeben:

	Mulder.		Berechnet.
Kohlenstoff	30,9	30,7	30,1
Wasserstoff	1,0	1,2	1,1
Stickstoff	9,8	9,9	10,0
Baryt	27,4	27,2	27,3.

Das *aloëtinsaure Bleioxyd* ist unlöslich in Wasser.

1) Schunck nimmt die Formel $C_{16} H_4 N_2 O_{13} = C_{16} H_4 (NO_4)_2 O_5$ an.

§ 2268. Die *Chrysamminsäure*[1], $C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$. — Um dieselbe darzustellen, rührt man 1 Th. Aloë in 8 Th. Salpetersäure von 1,37, erhitzt die Masse in einer grossen Porzellanschale, bis die erste Einwirkung vorüber ist; hierauf giesst man die Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt 2 Drittel der Salpetersäure ab. Man setzt zum Rückstand eine neue Portion Salpetersäure (3 oder 4 Theile) und erhält das Gemenge einige Tage lang bei einer dem Sieden nahen Temperatur, so lange man noch eine Gasentwicklung wahrnimmt. Wenn sich endlich die Salpetersäure grösstentheils verflüchtigt hat, setzt man so lange Wasser zum Rückstand, bis sich ein Niederschlag bildet. Dieser Niederschlag besteht aus Chrysamminsäure; die Flüssigkeit hält Pikrin- und Oxalsäure in Auflösung.

Die so erhaltene Chrysamminsäure ist unrein; sie enthält noch Salpetersäure, Pikrinsäure und, wenn man nicht genug Salpetersäure angewendet hat, Aloëtinsäure, Man kann diese Verunreinigungen durch Waschen beseitigen. Die Chrysamminsäure bleibt dann als grünlich gelbes, blättrig krystallinisches Pulver zurück; wenn es mit Aloëtinsäure verunreinigt ist, zeigt es dieses Aussehen nicht. Man kann die Trennung der Aloëtinsäure bewirken, wenn man das Product kalt mit kohlensaurem Kali behandelt, welches ein leicht lösliches aloëtinsaures und ein chrysamminsaures schwer lösliches Salz bildet. Wird das chrysamminsaure Kali in siedendem Wasser aufgelöst und durch Salpetersäure zersetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher gewaschen und getrocknet, reine Chrysamminsäure darstellt.

Diese Substanz ist goldgelb und besteht aus kleinen glänzenden Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in siedendem. Ihre Auflösung ist bitter und purpurroth. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, so wie in kochender Salpetersäure und in den übrigen Mineralsäuren. Sie verpufft lebhaft bei der trocknen Destillation, indem sie eine hell leuchtende, russende Flamme bildet und einen Geruch nach bittern Mandeln verbreitet, so wie salpetrigsaure Dämpfe.

---

1) Schunck (1841), Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. 1; LXV. 235. — Mulder, ebenda LXVIII. 339; LXXII. 285. Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXII. 122. — Laurent, Compt. rend. des trav. de Chim. 1850 S. 163. — E. Robiquet, Journ. de Pharm. [3] X. 167 u. 241. Ann. der Chem. u. Pharm. LX. 295.

	Schunck[1].				Mulder.		Berechnet.
Kohlenstoff	40,39	40,44	40,16	40,21	39,7	39,9	40,1
Wasserstoff	1,15	1,18	1,21	1,27	1,0	1,1	0,9
Stickstoff	12,47	12,48	12,40	12,41	13,0	„	13,3
Sauerstoff	„	„	„	„	„	„	45,7
							100,0.

In Chlor erhitzt, entwickelt die Chrysamminsäure Chlorwasserstoffsäure.

Mit Aetzkali gekocht, zersetzt sie sich unter Bildung einer braunen Auflösung; diese giebt mit Mineralsäuren einen dunkelbraunen Niederschlag, der in reinem Wasser auflöslich ist (Schunck's *Aloëresinsäure,* Mulder's *Chrysatinsäure*[2]), mit Alkalien und Erden auflösliche, mit Blei und Silber unauflösliche Salze bildet. Wenn die Kalilösung, womit man die Chrysamminsäure behandelt, sehr concentrirt ist, beobachtet man gleichfalls Ammoniakentwicklung.

Rauchende Salpetersäure greift die Chrysamminsäure nicht an (Schunck).

Wenn man Chrysamminsäure mit kochender concentrirter Schwefelsäure behandelt, so ist die Einwirkung sehr heftig und reichliche rothe Dämpfe entweichen, welche Kohlensäure, schweflige Säure und salpetrige Säure enthalten. Zugleich scheidet sich eine dunkel violette Substanz (Mulder's *Chryjodin*), auflöslich in Kali, woraus sie von Salzsäure wieder als gallertartiger Niederschlag von derselben Farbe gefällt wird. Dieses Product scheint ein Gemenge zu sein, denn wenn man erstere violette Substanz mit Ammoniak behandelt, so zersetzt sie sich in einen unlöslichen Theil von dunkelblauer Farbe und in einen löslichen, der gleichfalls blau ist.

Schwefelkalium, versetzt mit Aetzkali, verwandelt die Chrysamminsäure in eine blaue Substanz (*Hydrochrysammid*, § 2271). Man erhält eine ähnliche blaue Substanz, wenn man eine heisse Auflösung von Chrysamminsäure in Ammoniak mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Wenn das Ammoniak auf Chrysamminsäure wirkt, bildet es Amidverbindungen (§ 2270).

Beim Kochen der Chrysamminsäure mit Wasser und Zinn-

1) Schunck's Analyse ist mit dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet. Die Berechnungen des Stickstoffs sind nach der qualitativen Untersuchung gemacht.

Schunck drückt die Chrysamminsäure durch die Formel $C_{15} H_2 (NO_4)_2 O_5$ aus.

2) Schunck giebt dem Barytsalz die Formel $C_{12} H_4 N_2 O_9$ BaO. Mulder giebt dem Bleisalz die Formel $C_{24} H_6 N_3 O_{15}$, 4 PbO.

chlorür entsteht ein dunkel violettes Pulver, fast unlöslich in allen Lösungsmitteln ($C_{14} H_4 N_2 O_{11}$, 3 SnO_2 nach Mulder). In Aetzkali gebracht, nimmt das Product eine schöne blaue Farbe an unter Entwicklung von Ammoniak. Mit Salpetersäure liefert es Aloëtinsäure und Chrysamminsäure.

§ 2269. Die chrysamminsauren Salze, selbst die mit alkalischen Basen, zeichnen sich aus durch ihre Leichtlöslichkeit. Die krystallisirten Salze zeigen einen goldgrünen Reflex; die unlöslichen Salze nehmen beim Reiben mit harten Körpern denselben Reflex an.

Das Ammoniaksalz verwandelt sich leicht in eine Amidverbindung (§ 2270).

Das *chrysamminsaure Kali*, $C_{14} HK (NO_4)_2 O_4$ krystallisirt in sehr flachen rhomboïdalen Tafeln. Das durchgehende Licht zeigt eine röthlich gelbe Farbe und wird nur in einer Ebene polarisirt. Wenn man einen Krystall mit einer Federmesserklinge gegen eine Glastafel drückt, so breitet es sich wie Amalgam aus, und das durch die dünne Schichte fallende Licht besteht dann aus zwei im entgegengesetzten Sinne oder im rechten Winkel polarisirten Bündeln: der eine ist karminroth, der andere blassgelb. Je mehr sich die Lage verstärkt, um so mehr nähert sich die Farbe der beiden Strahlen dem Karminroth. Aber die bemerkenswerthesten Erscheinungen werden vom reflectirten Lichte bewirkt. Ein gewöhnlicher Strahl von weissem Licht, reflectirt unter dem Einfallloth durch die Flächen oder Blätterdurchgänge, hat eine goldgrüne Farbe; je mehr der Einfallwinkel sich vergrössert, um so mehr verschwindet das Gelb und geht zuletzt in Blassblau über, wenn der Einfallwinkel gross genug ist. Der so reflectirte und gefärbte Bündel besteht aus zwei in entgegengesetztem Sinne polarisirten Strahlen: der eine, in der Reflexionsebene reflectirt, bleibt blassblau unter allen Einfallwinkeln; der andere, senkrecht zur Reflexionsebene polarisirt, ist goldgelb unter dem kleinsten Einfallwinkel und geht dann in Dunkelgelb, Grünlichgelb, Grün, Grünlichblau, Blau und Violett über. Diese merkwürdige Eigenschaft, welche von Brewster beobachtet wurde, beruht nicht, wie man glauben könnte, auf Oxydschichten, welche sich auf der Oberfläche der Krystalle erzeugen, denn die Erscheinung tritt mit ihrem vollen Glanz auf, wenn die Oberfläche noch so rein und blank gemacht ist entweder durch mechanische Mittel oder durch Berührung mit auflösenden Flüssigkeiten.

Das chrysamminsaure Kali erfordert 1250 Th. kaltes Wasser zur Auflösung; siedendes Wasser löst es leicht; die Auflösung besitzt eine schön rothe Farbe.

Das *chrysamminsaure Natron* hat dasselbe Ansehen wie das Kalisalz und besitzt dieselbe Auflöslichkeit.

Der *chrysamminsaure Baryt*, $C_{14}HBa(NO_4)_2O_4 + 2Aq.$ (?) scheidet sich beim Versetzen von Kalisalz mit Chlorbaryum als zinnoberrother Niederschlag ab. Er ist völlig unlöslich in Wasser. Wenn man ihn mit einem harten Körper reibt, nimmt er Goldglanz an. Er scheint 2 Atome Wasser zu enthalten, denn er giebt bei der Analyse:

	Schunck.			*Mulder.* (bei 110°)	Berechnet.
Kohlenstoff	29,7	29,8	31,1	28,80	28,47
Wasserstoff	1,4	1,2	1,2	1,41	1,02
Baryt	25,5	25,6	25,6	25,91	25,76.

Der *chrysamminsaure Kalk* ist ein dunkelrothes, unlösliches Pulver, welches Spuren von Krystallisation zeigt.

Das *Magnesiasalz* gleicht dem des Kalkes.

Das *chrysamminsaure Zink* krystallisirt in kleinen Nadeln von dunkel rother Farbe mit Goldreflex.

Das *chrysamminsaure Kupfer*, $C_{14}HCu(NO_4)_2O_4 + xAq.$ ist ein in kaltem Wasser wenig lösliches Salz, leichter löslich in siedendem Wasser, welches es in dunkel purpurrothen Nadeln mit Goldreflex abscheidet; die Auflösung zeigt eine schöne Purpurfarbe.

Das *chrysamminsaure Blei*, $C_{14}HPb(NO_4)_2O_4$ (?) ist ein unauflösliches ziegelrothes Pulver, welches man durch doppelte Zersetzung von chrysamminsaurem Kali und einem löslichen Bleisalz erhält. Schunck fand in dem Salze 34,19 Proc. Bleioxyd; berechnet 35,78 Proc. Mulder fand 51,6 Proc. Oxyd in dem aus chrysamminsaurem Kali und neutralem essigsaurem Blei erhaltenen Niederschlag; letztere Zahl führt zur Zusammensetzung eines basischen Salzes, $C_{14}HPb(NO_4)_2O_4, PbO, HO$.

Das *chrysamminsaure Silber* bildet einen dunkelbraunen Niederschlag, der in siedendem Wasser nicht ganz unlöslich ist.

§ 2270. *Amide der Chrysaminsäure*[1]. — Schunck hat zwei

---

1) Schunck (1848), Ann. der Chem. u. Pharm. LXV. 236. — Mulder, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXII. 124. — E. Robiquet, a. a. O. — Schunck's

Verbindungen beschrieben, welche sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chrysamminsäure bilden: das *Chrysamid* und die *Chrysamidinsäure* (Amidochrysamminsäure).

Die Formeln, welche Schunck, sowie auch Robiquet und Mulder diesen Verbindungen angewiesen haben, erscheinen mir nicht genau. Meines Erachtens bietet das Chrysamid die Zusammensetzung der gewöhnlichen Amide dar, d. h. es enthält 1 Atom Säure plus 1 Atom Ammoniak minus 2 At. Wasser. Die Chrysamidinsäure ist eine Aminsäure, welche die Elemente des Chrysamid plus 2 Atome Wasser enthält, d. h. es enthält die Elemente von 1 Atom Chrysamminsäure plus 1 Atom Ammoniak:

$$C_{14}H_2(NO_4)_2O_4 + NH_3 - 2HO = C_{14}H_3(NO_4)_2NO_2.$$

Chrysamminsäure — Chrysamid.

$$C_{14}H_2(NO_4)_2O_4 + NH_3 = C_{14}H_5(NO_4)_2NO_4.$$

Chrysamminsäure — Chrysamidinsäure.

Es ist wahrscheinlich, dass diese beiden Amide sich leicht in einander umwandeln: dass sich die Chrysamidinsäure durch Austrocknen zum Theil in Chrysamid und umgekehrt das Chrysamid im Wasser sich in Chrysamidinsäure umwandelt. Daher ohne Zweifel die Abweichungen, welche man zwischen den Resultaten der Analysen und den Zahlen findet, welche die Rechnung erfordert; man bemerkt in der That, dass die Zahlen, welche Schunck und Mulder erhielten, die Mitte zwischen der Zusammensetzung des Chrysamid und der der Chrysamidinsäure halten:

	Schunck.				*Mulder.*		Chrysamid.	Chrysamidinsäure.
	a	a	b	b	c	d		
Kohlenstoff	37,61	37,88	38,65	38,77	38,0	38,7	40,19	37,00
Wasserstoff	2,35	2,21	1,85	1,92	2,08	2,1	1,43	2,24
Stickstoff	19,71	19,87	18,24	18,29	19,15	18,6	20,09	18,50
Sauerstoff	„	„	„	„	„	„	38,29	42,26
							100,00	100,00.

Analysen wurden angestellt: a) mit Nadeln von Chrysamid, welche sich aus der Auflösung von Chrysamminsäure in Ammoniak abgeschieden hatten; b) mit Nadeln von Chrysamidinsäure, welche durch Versetzen einer siedenden Auflösung von Chrysamid mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure erhalten waren. Mulder analysirte c) Chrysamid auf trocknem Wege dargestellt, d) desgleichen kalt auf nassem Wege dargestellt und bei 100° getrocknet.

α. Das *Chrysamid,* $C_{14}H_3(NO_4)_2NO_2$. Wenn man Chrysamminsäure mit wässrigem Ammoniak kocht, löst sie sich auf mit dunkel purpurrother Farbe; beim Erkalten setzen sich Nadeln, beim Durchsehen von braunrother Farbe, und metallgrünem Reflex ab. Sie sind das Chrysamid.

Verdünnte Säuren fällen daraus keine Chrysamminsäure.

Wenn man sie in wässriger Auflösung mit Chlorbaryum versetzt und Ammoniak hinzufügt, so bildet sich ein Niederschlag von chrysamidinsaurem Baryt.

β. Die *Chrysamidinsäure*, $C_{14}H_5(NO_4)_2NO_4$. Wenn man Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure zu einer siedenden wässrigen Auflösung von Chrysamid setzt, so krystallisiren beim Erkalten dunkle Nadeln von Chrysamidinsäure aus. Getrocknet sind sie dunkel olivengrün.

Die Chrysamidinsäure löst sich in Wasser mit dunkel purpurrother Farbe auf; die starken Säuren fällen sie zum Theil daraus, ohne dass die Purpurfärbung in Gelb übergeht, wie bei der Chrysamminsäure.

Mit Aetzkali behandelt, entwickelt die Chrysamidinsäure Ammoniak.

Sie wird durch verdünnte Säuren nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verwandeln sie beim Kochen in Chrysamminsäure unter Bildung von Ammoniaksalzen.

Die *chrysamidinsauren Salze* haben in ihrem Ansehen viel Aehnlichkeit mit den entsprechenden chrysamminsauren Salzen und verpuffen wie diese in der Hitze. Man unterscheidet aber die chrysamminsauren Salze leicht dadurch, dass sie mit Aetzkali Ammoniak entwickeln.

Das *chrysamidinsaure Kali* krystallisirt in kleinen Nadeln mit metallgrünem Reflex. Man erhält es durch Behandeln der Chrysamidinsäure in der Kälte mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali, wenn man das überschüssige Alkali mit kaltem Wasser wegnimmt und das Salz aus heissem Wasser krystallisirt.

Den *chrysamidinsauren Baryt*, $C_{14}H_4Ba(NO_4)_2NO_4$ erhält man als rothen krystallinischen Niederschlag durch Zusatz von Chlorbaryum zu ammoniakalischer Lösung von Chrysamidinsäure. Sie entsteht auch beim Kochen einer Auflösung von Chrysamid mit Chlorbaryum.

Er enthält:

	Schunck.	Berechnet.
Kohlenstoff	29,93	28,57
Wasserstoff	1,77	1,35
Baryt	25,11	25,84.

§ 2271. Das *Hydrochrysamid*, $C_{14}H_{6}(NO_{4})NO_{2}$. — Wenn man Chrysamminsäure in siedende Auflösung von Schwefelkalium bringt, welches einen Ueberschuss von Aetzkali enthält, löst es sich mit schön blauer Farbe auf und scheidet beim Erkalten der Flüssigkeit Krystalle von Hydrochrysamid ab. Um dasselbe zu reinigen, löst man es in kochender Kalilösung auf, welche es in krystallisirtem Zustande absetzt. Man erhält es auch, wenn man Chrysamminsäure in eine siedende Auflösung von Zinnchlorür bringt: die Auflösung wird blau und wenn man den Säureüberschuss wegnimmt und den Rückstand in siedender Kalilösung auflöst, so krystallisirt das Hydrochrysamid beim Erkalten. Es ist jedoch schwierig, es ganz frei von Zinnoxyd zu erhalten.

Das Hydrochrysamid bildet Nadeln, im durchfallenden Licht schön blau, im reflectirten roth metallglänzend. In einer Glasröhre erhitzt liefert es violette Dämpfe, welche sich auf kalten Stellen in Krystallen verdichten; der grösste Theil der Substanz zersetzt sich indess unter Entwicklung von Ammoniak und Hinterlassung von Kohle. Es ist unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol, dem es eine schwache blaue Färbung ertheilt.

Es enthält:

	Schunck.		Berechnet.
Kohlenstoff	50,77	50,51	50,60
Wasserstoff	3,48	3,57	3,61
Stickstoff	15,36	15,28	16,86
Sauerstoff	,,	,,	28,93
			100,00.

Das Hydrochrysamid löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe und Wasser scheidet es wieder daraus in blauen Flocken ab.

Kochende Salpetersäure zersetzt es. Chlor unter Mitwirkung von Wasser verhält sich ebenso.

Das Hydrochrysamid löst sich in Kali und kohlensauren Alka-

lien; die Auflösung besitzt dieselbe Farbe wie die Indigschwefelsäure und ihre Salze; Säuren fällen sie daraus in blauen Flocken.

Stickstofffreie Substanzen.

§ 2272. Die Substanzen, welche diese Abtheilung in sich begreift, finden sich dem grössten Theile nach fertig gebildet in den Pflanzen und sind rücksichtlich ihrer chemischen Eigenschaften kaum bekannt; von sehr wenigen derselben ist selbst die Zusammensetzung bekannt.

Es ist kaum möglich, ihre Eigenschaften im Allgemeinen anzugeben. Die Benennungen „*Extractivstoffe*, *Bitterstoffe*, *fette Körper*, *Campherarten*, *Farbstoffe*", deren man sich zuweilen bedient, sind äusserst vag und erinnern lediglich an physische Eigenschaften, wie Form, Farbe, Geschmack, Löslichkeit, ohne Bezeichnung irgend einer chemischen Eigenschaft.

Man nennt gewöhnlich Extractivstoffe jene indifferenten, unkrystallisirbaren Substanzen, die man mit kochendem Wasser aus den Pflanzentheilen zieht, und denen diese oft ihre arzneilichen Wirkungen verdanken. Wenn diese Extractivstoffe einen auffallenden bittern Geschmack besitzen, so nennt man sie auch Bitterstoffe. Mehrere davon haben die Eigenschaft, das basisch essigsaure Blei zu fällen, und man bedient sich desselben, um sie zu isoliren; allein dieses Mittel ist sehr unvollkommen und liefert gewöhnlich nur Producte von sehr zweifelhafter Reinheit.

Unter den Bitterstoffen, die man aus Pflanzentheilen mit Hilfe des Wassers ausziehen kann, giebt es mehrere, wie das Phlorizin (§ 2329), das Arbutin (§ 2266), das Aesculin (§ 2302) etc., welche man krystallisirt erhält und die wie das Amygdalin (§ 1506), das Salicin (§ 1597), das Populin (§ 1600) und die Gallusgerbsäure (§ 2053) sich zersetzen lassen in Glucose oder unkrystallisirbaren Zucker und in andere Körper. Man verwechselt unter dem Namen Glucoside und Glucosamide die Substanzen, welche diese Art Reaction zeigen. Sie haben sämmtlich sehr hohe Atomgewichte, enthalten viel Sauerstoff und werden durch Erhitzen zerstört, ohne sich zu verflüchtigen.

Die fetten oder wachsartigen Körper, welche sich aus Pflanzen- oder Thierstoffen ausziehen lassen, sind unlöslich in Wasser, lösen sich aber in Alkohol und besonders in Aether. Wir haben sie bereits

beschrieben bei Gelegenheit der in Reihen gebrachten Körper (S. Band III, § 1294 und § 1311).

Zu dieser Beschreibung werden wir in diesem Kapitel einige Zeilen über das Ambreïn (§ 2272ᵃ) und Castoreïn (§ 2289ᶜ), zwei fette Körper des thierischen Organismus, hinzufügen, deren Eigenschaften sich denen des Cholesterin (§ 1982) zu nähern scheinen (§ 1982).

Die Campherarten sind krystallisirbar, schwer oder nicht auflöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether, mehr oder weniger flüchtig, mehr oder weniger dem Campher der Laurineen (§ 1943) ähnlich; zu dieser Abtheilung gehören das Anemonin (§ 2274), das Asaron (§ 2279), das Cantharidin (§ 2287), das Caryophyllin (§ 2289ᵃ), das Hellenin (§ 2305) etc.

Was die Farbstoffe angeht, denen die Pflanzen ihre so manchfaltigen Färbungen verdanken, so zeigen sie die unähnlichsten Eigenschaften. Im Allgemeinen sind sie stickstofffrei wie das Carthamin (§ 2289), das Chrysorhamin (§ 2292), das Curcumin (§ 2298), das Morindin (§ 2320), das Santalin (§ 2337) etc. oder wie die Farbstoffe des Krapps, welche schon beschrieben wurden (§ 1753). Mehrere Farbstoffe sind bei ihrer Entstehung farblos und gehen nur durch eine chemische Verwandlung in Farbstoffe über, welche sie unter Einwirkung von Luft und Alkalien erleiden: in diesem Falle ist z. B. das Hämatin (§ 2307), der Farbstoff des Campecheholzes; wir haben anderwärts gezeigt (§ 2014), dass die Farbstoffe der Orseille und des Lackmus einen ähnlichen Ursprung haben. Endlich präexistiren ohne Zweifel auch in den Pflanzen stickstoffhaltige oder aus einer Stickstoffsubstanz entstehende Farbstoffe wie das Indigblau.

In Berührung mit Licht, besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit, verbleicht der grösste Theil der Farbstoffe, indem sie Sauerstoff aufnehmen; diese Veränderung erfolgt sehr rasch, wenn sie in alkalischer Lauge gelöst sind.

Mehrere Farbstoffe verbinden sich mit den Alkalien, indem sie gewöhnlich die Farbe verändern; die gelben werden braun, die rothen violett, blau oder grün.

Viele davon verbleichen bei Berührung mit Schwefelwasserstoff oder reinem Wasserstoff aus Säure und Zink. Sie binden, wie es scheint, Wasserstoff, ähnlich dem Indigo; werden sie der Luft wieder ausgesetzt, nachdem sie entfärbt worden waren, so nehmen sie

unter Aufnahme von Sauerstoff ihre ursprüngliche Färbung wieder an.

Die schweflige Säure wirkt auf ähnliche Weise. Man weiss z. B., dass man auf Leinwand die Flecken von Kirschen und andern Früchten wegnehmen kann, wenn man dieselbe schwach befeuchtet und dann das Gas darauf leitet, welches sich bei Entwicklung eines Zündholzes entwickelt. Unter diesen Umständen zersetzt das schwefligsaure Gas das Wasser; der Wasserstoff verbindet sich mit dem Farbstoff und zerstört dessen Farbe, während der Sauerstoff die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt. Diese verbindet sich dann mit dem neuen Product, so dass man die von dem Fleck befreite Leinwand wohl auswaschen muss, damit sie mit der Zeit nicht durch die zerstörende Wirkung der Schwefelsäure auf die Pflanzenfaser durchlöchert wird: auch würde der Fleck ohne diese Vorsicht zuletzt wieder erscheinen, indem die entfärbte Verbindung Sauerstoff aus der Luft aufnimmt.

Das Chlor zerstört gleichfalls die Farbstoffe; allein die bleichende Wirkung desselben ist nicht zu vergleichen mit der des schwefligsauren Gases oder des Schwefelwasserstoffes. Das Chlor geht vielmehr an den Wasserstoff, um Salzsäure damit zu bilden, während eine gewisse Anzahl von Chloratomen sich dem entzogenen Wasserstoff substituiren. Die durch Chlor entfärbten Substanzen nehmen daher ihre ursprüngliche Färbung durch Berührung mit der Luft nicht wieder an.

Viele Farbstoffe bilden mit Thonerde das, was man Lack nennt. Wenn man einen Farbstoff in Alaunwasser auflöst, und die Flüssigkeit mit einem Alkali niederschlägt, so reisst die Thonerde die färbende Substanz mit sich nieder. Diese Lacke werden in der Malerei benützt. Man erhält ähnliche mit den Auflösungen des Zinns und Bleies.

Man weiss, dass die Thierkohle Farblösungen entfärbt, indem sie die färbende Substanz in ihren Poren zurückhält. Diese Entfärbung wird durch die Gegenwart einer Säure begünstigt; die Alkalien dagegen entziehen der Kohle den Farbstoff wieder.

§ 2272ª. Das *Absinthin*[1]) oder Wermuthbitter. — Um diese Substanz darzustellen, erschöpft Luck die getrockneten Wermuth-

---

1) Mein, Ann. der Chem. u. Pharm. VIII. 61. — Luck, ebenda LXXVIII. 87.

blätter mit Alkohol von 80 Proc., verdampft den Auszug zur Syrupconsistenz und schüttelt den Rückstand kräftig mit Aether in einer verstopften Flasche, decanthirt hierauf die überstehende ätherische Schichte und wiederholt die Behandlung mit Aether, bis die Substanz demselben keinen bittern Geschmack mehr mittheilt. Die ätherische Flüssigkeit wird alsdann im Wasserbad abgedampft. Der Rückstand besteht aus Harz und Absinthin; man behandelt ihn mit mit einigen Tropfen Ammoniak versetztem Wasser, um alles Harz aufzulösen. Hierauf digerirt man das nicht gelöste Absinthin mit schwacher Salzsäure, wäscht es mit Wasser, löst es in Alkohol, versetzt mit essigsaurem Blei bis zur Trübung, filtrirt, nimmt den Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoff weg und lässt die alkoholische Lösung nach Zusatz einer kleinen Menge Wasser an einem warmen Orte stehen.

Das Absinthin scheidet sich dann in gelben harzigen Tropfen ab, welche mit der Zeit erhärten und sich in eine harte, verworren krystallinische Masse verwandeln. Es hat einen schwachen Wermuthgeruch und einen äusserst bittern Geschmack. Es ist sehr wenig auflöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Aether. Es löst sich auch in concentrirter Essigsäure auf und hat eine ziemlich entschieden saure Reaction.

Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet enthält es:

	Luck.		$C_{32} H_{22} O_{10}$ (?)
Kohlenstoff	65,06	65,30	65,30
Wasserstoff	7,60	7,65	7,48
Sauerstoff	,,	,,	27,22
			100,00.

Auf Platinblech erhitzt verbreitet das Absinthin scharfe Dämpfe von bräunlicher Farbe und verkohlt sich.

Wässriges Ammoniak löst es in sehr kleiner Menge, Aetzkali löst es leichter und färbt sich damit gelb.

In der Kälte löst es concentrirte Schwefelsäure mit röthlich gelber Farbe; die Lösung wird rasch blau; wenn man dann Wasser hinzufügt, so schlagen sich graulichgrüne Flocken nieder, welche ihres bittern Geschmackes beraubt sind. Dieses Product löst sich in Alkohol mit gelber Farbe; die Auflösung hinterlässt beim Verdunsten einen amorphen blau violetten Rückstand.

Die alkoholische Auflösung des Absinthin wird von essigsaurem Blei nicht gefällt.

§ 2272[b]. Das *Ambreïn*[1]) ist in der grauen Ambra enthalten. Man erhält es, wenn man dieselbe mit siedendem Alkohol behandelt.

Es krystallisirt in farblosen Nadeln, welche zu Warzen gruppirt sind, geruch- und geschmacklos, schmelzbar bei 30°.

Bei höherer Temperatur färbt es sich und destillirt zum Theil unverändert. Es ist unlöslich in Wasser; Alkohol und besonders Aether lösen es leicht; ätherische und flüchtige Oele lösen es gleichfalls.

Es enthält[2]):

	Pelletier.
Kohlenstoff	83,37
Wasserstoff	13,32
Sauerstoff	3,31
	100,00.

Diese Zusammensetzung nähert sich der des Cholesterin (§ 1982).

Auflösung von Aetzkali verseift das Ambreïn beim Kochen nicht.

Salpetersäure verwandelt es in eine eigenthümliche Säure.

§ 2272[c]. Die *Ambrasäure* entsteht durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Ambreïn. Wenn sich keine röthlichen Dämpfe beim Kochen des Gemenges mehr entwickeln, dampft man die Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Wasser, hierauf kocht man ihn mit Wasser und kohlensaurem Bleioxyd, beseitigt das salpetersaure Blei durch Waschen mit Wasser und wäscht endlich den Rückstand mit siedendem Alkohol, welcher die Ambrasäure auflöst und sie beim Verdunsten in kleinen gelblichen Tafeln abscheidet.

Sie ist geschmacklos, von schwachem Geruch, sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, röthet Lackmus, schmilzt bei 100° und bildet mit Alkalien sehr leicht lösliche Salze, mit den übrigen Basen gelbe nicht oder schwer lösliche Salze.

---

1) Pelletier u. Caventou, Journ. de Pharm. VI. 50. — Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. LI. 187.

2) Das alte Atomgewicht des Kohlenstoffes.

Nach Pelletier enthält die Ambrasäure:

Kohlenstoff	51,96
Wasserstoff	7,07
Stickstoff	8,59
Sauerstoff	32,37
	100,00.

Diese Analyse entbehrt der Controle.

§ 2273. Das *Anchusin*[1]), auch Anchusasäure genannt.

Die Alkannawurzel (*Anchusa tinctoria, L.*) enthält einen ziemlich veränderlichen Farbstoff, den man auf folgende Weise auszieht: Man macerirt die Wurzel mit kaltem Wasser, um die darin löslichen Theile zu beseitigen, trocknet sie in einem Trockenraum und erschöpft sie durch Alkohol. Die anfangs rothe Flüssigkeit wird beim Kochen violett, dann graulich grün; man muss daher zur Verhütung dieser Farbveränderung einige Tropfen Salzsäure zusetzen. Man concentrirt den Auszug und schüttelt ihn mit Aether. Dieser sättigt sich mit dem Farbstoff; beim Verdunsten bleibt das Anchusin als harzähnliche Masse zurück.

Es ist dunkelroth, nicht krystallinisch, von harzähnlichem Bruch, unveränderlich am Licht. Es erweicht bei 60°, entwickelt bei höherer Temperatur violette Dämpfe, ähnlich denen des Jods, von sehr stechendem Geruch; sie verdichten sich in der Form sehr leichter Flocken. Sehr starke Hitze verkohlt es.

Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und besonders in Aether; Terpentinöl und fette Oele lösen es gleichfalls. Die alkoholische Lösung ist schön karmesinroth und verändert sich am Licht.

Das Anchusin enthält:

	Pelletier.	*Bolley u. Wydler.*
Kohlenstoff	71,18	71,33
Wasserstoff	6,83	7,00
Sauerstoff	21,99	21,67
	100,00	100,00.

Bolley u. Wydler berechnen aus vorstehenden Zahlen die Formel $C_{35}H_{20}O_8$, die mir nicht annehmbar erscheint.

---

1) Pelletier (1818), Ann. de Chim. et de Phys. LI. 191. — Bolley u. Wydler, Ann. der Chem. u. Pharm. LII. 141.

Beim Kochen wird die Auflösung des Anchusin blau und zuletzt grün; der Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure verhindert diese Farbveränderung.

Salpetersäure verwandelt das Anchusin in Oxalsäure und in eine bittere Substanz. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schöner Amethystfarbe.

Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Strontian und Kalk bilden mit dem Anchusin blaue Verbindungen, löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether.

Neutrales essigsaures Blei fällt die alkoholische Lösung des Anchusin nicht, mit dem basischen Acetat dagegen erhält man einen graulich blauen Niederschlag, der ziemlich leicht löslich in Alkohol ist.

Wenn man die alkoholische Auflösung des Anchusin im Wasserbad abdampft, so erhält man einen schwärzlich grünen Rückstand, dem Wasser eine braune Substanz entzieht; wenn man den in Wasser unlöslichen Theil auf einem Filter wohl auswäscht und mit Aether behandelt, so zieht dieser eine grüne Substanz aus. Dieselbe soll nach Bolley und Wydler $C_{34} H_{22} O_8$ (Kohlenstoff 69,81—70,35; Wasserstoff 7,69 — 7,52) enthalten, es entsteht aus dem Anchusin durch Bindung von 2 HO und Ausscheidung von CO_2. In der That wurde bei dieser Metamorphose die Entwicklung von Kohlensäure beobachtet.

§ 2274. Das *Anemonin*[1]), $C_{30} H_{12} O_{12}$ (?) wurde von Heyer in den Blättern der gemeinen und Wiesen-Küchenschelle, *Anemone Pulsatilla* und *pratensis*, und der Windblume, *Anemone nemorosa*, gefunden. Das über die Blätter abgezogene Wasser scheidet nach einigen Wochen eine weisse Substanz von folgenden Eigenschaften ab: sie ist ohne Geruch, erweicht unter 150°, ohne vollkommen zu schmelzen, und entwickelt bei 150° Wasser und scharfe Dämpfe; der Rückstand ist fest, gelb und zersetzt sich über 300° unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Man reinigt das Anemonin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol.

---

1) Heyer (1779), Chemisches Journ. v. Crell II. 102. — Vauquelin u. Robert, Journ. de Pharm. VI. 229. — Schwartz, Magaz. f. Pharm. X. 193; XIX. 168. — Löwig u. Weidmann, Ann. v. Poggend. XLVI. 45; und im Auszug: Ann. der Chem. u. Pharm. XXXII. 276. — Fehling, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVIII. 218.

Die Krystalle [1]) des Anemonin gehören zum rhombischen System. (Beobachtete Combination ∞ P . ∞ P̄ ∞ . ∞ P̆ ∞ . P̄ ∞ . P̆ ∞. Werthe der Axen des primitiven Oktaëders P, a : b : c (vertical) = 1 : 0,4777 : 0,409. Neigung der Flächen P̄ ∞ : ∞ P̄ ∞ = 130° 34′; P̆ ∞ : ∞ P̆ ∞ = 112° 15′). In der Kälte sind sie wenig in Alkohol auflöslich, auch in Aether und Wasser ist nur wenig davon auflöslich, selbst bei Kochtemperatur; die Auflösungen sind neutral.

Sie enthalten:

	Fehling.			*Löwig u. Weidmann.*	Berechnet.
Kohlenstoff	61,94	62,16	62,01	54,8	62,50
Wasserstoff	4,31	4,37	4,17	4,4	4,16
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	33,34
					100,0.

Die Auflösungen der Alkalien lösen das Anemonin leicht mit gelber Farbe unter Verlust ihrer alkalischen Reaction und unter Umwandlung des Anemonin in Anemoninsäure.

Wenn man das Anemonin mit Wasser und Bleioxyd kocht, erhält man eine krystallisirbare, in Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung; dieselbe scheidet sich beim Erkalten ab, zugleich etwas freies Anemonin, welches man durch siedenden Alkohol wegnimmt, worin die Bleiverbindung unauflöslich ist.

Fehling fand in letztrer: $C_{30} H_{12} O_{12}$, 2 PbO.

	Beobachtet.	Berechnet.
Kohlenstoff	35,63	35,15
Wasserstoff	2,68	2,34
Bleioxyd	42,57	43,75
Sauerstoff	19,12	18,76
	100,00	100,00.

Man erhält auch eine krystallinische Verbindung, wenn man das Anemonin mit in Wasser zertheiltem kohlensaurem Silber kocht.

Die concentrirte Schwefelsäure schwärzt das Anomonin schnell. Chlorwassersäure löst es ohne merkliche Veränderung. Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Oxalsäure.

Mit einem Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure entwickelt es Ameisensäure.

1) Frankenheim, Archiv f. Pharm. [2] LXIII. 1.

Chlor greift es in der Wärme leicht an, unter Bildung von Salzsäure und eines flüchtigen, öligen Körpers.

Das Anemonin übt auf den thierischen Organismus eine giftige Wirkung, auf die Haut gebracht, röthet es sie schwach.

§ 2275. *Anemoninsäure* wurden zwei verschiedene Substanzen genannt. Löwig u. Weidmann bezeichnen damit die Substanz, welche man beim Kochen des Anemonin mit Barytwasser erhält, indem man den Ueberschuss des Baryts durch einen Strom Kohlensäure wegnimmt, die filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Blei fällt, und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit liefert sodann beim Abdampfen eine braune, durchsichtige, zerbrechliche, nicht krystallinische Masse; dieses Product zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an, löst sich leicht in Alkohol und ist unlöslich in Aether, es röthet Lackmus und zersetzt Carbonate mit Aufbrausen; trockne Destillation zersetzt es.

Die Analysen des anemoninsauren Bleies ergaben:

	Fehling.	*Löwig u. Weidmann.*
Kohlenstoff	26,6	20,3
Wasserstoff	2,2	2,4
Bleioxyd	54,8	53,8
Sauerstoff	16,4	23,5
	100,0	100,0.

Nach Löwig u. Weidmann unterscheidet sich die Anemoninsäure vom Anemonin nur durch die Elemente des Wassers; aber Fehling machte die Beobachtung, dass der kohlensaure Baryt, welcher durch Kohlensäure aus der Auflösung des Anemonin in überschüssigem Barytwasser mit einer gelben, krystallisirbaren Substanz gemengt ist, die sich in Essigsäure auflöst, und, mit Ammoniak versetzt, weder die Bleisalze, noch die Silbersalze fällt. Die Natur dieser Substanz ist nicht bekannt.

Die andere Anemoninsäure setzt sich nach Schwartz in dem über die genannten Arten der Anemone abdestillirten Wasser zugleich mit dem Anemonin ab, es ist eine nicht krystallinische Substanz, kaum löslich in Wasser, Alkohol und Aether; Alkalien färben sie gelb, lösen sie auf und scheinen sie zum Theil in zwei Körper zu zersetzen.

Fehling hat darin gefunden:

	Beobachtet.			Berechnet.
Kohlenstoff	57,5	58,2	58,8	58,8
Wasserstoff	4,5	4,5	4,5	4,34
Sauerstoff	„	„	„	36,6
				100,0.

Diese Anemoninsäure enthielt demnach $C_{30}H_{14}O_{14}$, d. h. die Elemente des Anemonin plus 2 At. Wasser.

Das destillirte Wasser der Anemone enthielt auch nach Schwartz ein scharfes Oel, welches sich unter dem Einflusse der Luft zuerst in Anemonin und dann in Anemoninsäure verwandle.

§ 2275. Das *Antiarin*[1]) ist das giftige Princip des Upas-Anthiar, einer Art Gummiharz, welches aus der *Anthiaris toxicaria* (Familie der Artocarpeen) ausschwitzt und von den Javanesen zur Vergiftung ihrer Pfeile benützt wird.

Mulder erschöpft, um es zu erhalten, das Upas-Anthiar mit Alkohol und dampft zur Syrupconsistenz ab; das Antiarin schiesst in perlmutterglänzenden Blättern an, welche man durch Umkrystallisiren reinigt. Es ist ohne Geruch, löst sich bei 22°,5 in 251 Th. Wasser, 70 Th. Alkohol und 2,8 Th. Aether, so wie in 27,4 Th. kochendem Wasser; die Auflösung wirkt nicht auf Reagenzpapier. Es löst sich auch in verdünnten Säuren.

Es enthält 13,4 Th. Krystallwasser, welches sich bei 112° entwickelt. Getrocknet, schmilzt es bei 220° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten das Ansehen des Glases annimmt, bei höherer Temperatur bräunt es sich unter Entwicklung saurer Dämpfe.

1) Mulder, Ann. der Chem. u. Pharm. XXVIII. 304. Nach Mulder enthält das Upas-Anthiar:

Pflanzenalbumin . .	16,14
Gummi	12,34
Harz	20,93
Myricin (Pflanzenwachs)	7,02
Antiarin	3,56
Zucker	6,31
Extractivstoff . . .	33,70
	100,00.

Das getrocknete Antiarin enthält:

	Mulder.		$C_{28}H_{20}O_{10}$.
Kohlenstoff	62,54	62,20	62,69
Wasserstoff	7,48	7,39	7,45
Sauerstoff	,,	,,	29,86
			100,00.

Schwefelsäure färbt das Antiarin braun. Salzsäure und Salpetersäure lösen es auf, wie es scheint, unverändert. Kali und Ammoniak verhalten sich ebenso.

Auf eine Wunde gelegt, bewirkt das Antiarin Erbrechen, Convulsionen, Diarrhöe und bald danach den Tod. Seine giftige Wirkung wird besonders begünstigt, wenn es mit einer löslichen Substanz gemengt ist, z. B. mit Zucker.

§ 2276. Das *Arbutin* [1]). Der wässrige Aufguss der Blätter der Bärentraube (*Arctostaphylos uva ursi*, Spreng.), liefert mit neutralem essigsaurem Blei einen gelblichen Niederschlag, welcher Gallussäure enthält; die Flüssigkeit filtrirt, mit Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschuss befreit und zur Syrupconsistenz [2]) abgedampft, scheidet Krystalle von Arbutin ab. Man presst sie aus, löst sie in kochendem Wasser und behandelt die Lösung mit Thierkohle.

Das Arbutin bildet farblose, bittere, büschelförmig gruppirte Nadeln. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether; die Auflösungen sind indifferent gegen Reagenzpapier.

Geschmolzen oder getrocknet bei 100° enthält es:

	Kawalier [3]).		$C_{26}H_{22}O_{20}$ (?).
Kohlenstoff	52,44	52,44	54,2
Wasserstoff	6,16	6,06	5,5
Sauerstoff	,,	,,	40,3
			100,0.

Die Auflösung des Arbutin fällt weder Eisenoxydsalze, noch neutrales essigsaures Blei, noch basisches.

Einige Tage mit Emulsin (aus süssen Mandeln) an einen warmen Ort gestellt, nimmt die Auflösung des Arbutin eine röthliche

1) Kawalier (1853), Journ. f. prakt. Chem. LVIII. 193; und Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXII. 241; LXXXIV. 356.

2) Diese Flüssigkeit enthält eine gewisse Menge Zucker.

3) Kawalier nahm die Formel $C_{32}H_{22}O_{19}$ an.

Färbung an und giebt dann beim Abdampfen im Wasserbad einen braunen Rückstand, aus dem Aether Arctuvin auszieht und eine zuckerartige Substanz in unlöslichem Zustand zurücklässt. Nach Kawalier enthielten die Blätter der Bärentraube eine Substanz ähnlich dem Emulsin, welche gleichfalls die Eigenschaft hätte, das Arbutin zu zersetzen.

§ 2277. Das *Arctuvin* scheidet sich beim Verdunsten der ätherischen Auflösung in gefärbten Krystallen ab, welche man durch Umkrystallisiren mit Wasser, Alkohol und Aether unter Beihilfe von Thierkohle reinigt.

Es bildet lange, schmelzbare, bittere Prismen, welche man sublimiren kann, wenn man vorsichtig erhitzt.

Es enthält:

	Kawalier. [1].			$C_{24} H_{12} O_8$ (?).
Kohlenstoff	64,35	64,55	64,34	65,4
Wasserstoff	5,65	5,57	5,70	5,4
Sauerstoff	,,	,,	,,	29,2
				100,0.

Wenn die Formel $C_{24} H_{12} O_8$ genau ist, so lässt sich die Bildung des Arctuvin durch die Gleichung erklären:

$$C_{36} H_{22} O_{20} = C_{24} H_{10} O_8 + C_{12} H_{12} O_{12}$$

Arbutin Arctuvin Glucose.

Man hat übrigens die Formel der zuckerartigen Substanz noch nicht bestimmt, welche das Arbutin bei seiner Zersetzung bildet.

Die wässrige Lösung des Arctuvin giebt mit basisch essigsaurem Blei unter Zusatz von Ammoniak einen weissen Niederschlag, der rasch braun wird.

Wenn man zu einer wässrigen Auflösung von Arctuvin tropfenweise eine Auflösung von Eisenchlorid setzt, so nimmt das Gemenge eine blaue Farbe an, die allmälig in's Bräunlichgelbe übergeht.

Mit Ammoniak befeuchtet, der Luft ausgesetzt, färbt sich das Arctuvin allmälig schwarz. Kawalier nennt dieses Product *Arctuvein*. (Es enthält: Kohlenstoff 35,88, Wasserstoff 3,03, Stickstoff 12,52, Sauerstoff 48,57).

---

1) $C_{20} H_{10} O_7$ nach Kawalier.

§ 2278. Das *Arthanitin* oder Cyclamin wurde von Saladin [1]) aus der Wurzel des Schweinbrodes (*Cyclamen europaeum*, L., *Arthanita officinalis*) ausgezogen. Man erhält es durch Erschöpfung der frischen Wurzel durch Alkohol, indem man den Auszug abdampft und den Rückstand zuerst mit Aether und dann mit kaltem Wasser behandelt; der unlösliche Theil besteht aus dem Arthanitin. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Alkohol, so wie mit Thierkohle.

Das Arthanitin krystallisirt in farblosen, sehr feinen Nadeln, ohne Geruch, aber von sehr scharfem, styptischem Geschmack. Es ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben, wenig auflöslich in Wasser, 1 Th. erfordert 500 Th. zur Auflösung; Alkohol löst es leicht, Aether und ätherische Oele nicht.

Es verändert sich schon bei der Temperatur des kochenden Wassers und wird dann schwerer löslich in Alkohol.

Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Schwefelsäure ertheilt ihm eine violettrothe Farbe und verkohlt es in der Hitze.

Innerlich genommen, wirkt das Arthanitin abführend und brechenerregend.

§ 2279. Das *Asaron* [2]), $C_{40}\ H_{26}\ O_{10}$ (?), auch Asarin oder Asarit genannt, geht in krystallisirtem Zustand mit den Wasserdämpfen über, wenn man die trockne Wurzel der Haselwurz (*Asarum europaeum*) mit Wasser destillirt; es krystallisirt zum Theil im Halse der Retorte, zum Theil beim Erkalten der öligen Tropfen, die auf dem Destillat schwimmen.

Die Krystalle des Asaron haben einen aromatischen Geschmack und Geruch, ähnlich dem Campher. (Beobachtete Combination $\infty P . \infty P$, bisweilen mit $\infty P \infty$, $[\infty P \infty]$ und P. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 121^0\ 51'$; $\infty P \infty : o P = 73, 47'$; $\infty P \infty : \infty P = 119^0\ 4^1/_2{}'$; $P : o P = 128^0\ 5^1/_2{}'$; $P : \infty P = 134^0\ 6^1/_2{}'$).

---

1) Saladin, Journ. de Chim. méd. VI. 417. — Buchner u. Herberger, Repert. f. Pharm. von Buchner XXXVII. 36.

2) Goerz, Pfaff's System der Materia medica III. 229. — Lassaigne u. Feneulle, Journ. de Pharm. VI. 561. — Gräger, Dissertat. inaugur. de Asaro europaeo, Göttingen 1830. — Blanchet u. Sell, Ann. der Chem. u. Pharm. VI. 296. — Schmidt, ebenda LIII. 166 und im Auszug: l'Instit. No. 568, Jahrgg. 1844, Nov.

Das Asaron ist löslich in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen, aber nicht in Wasser. Es schmilzt bei 40° und erstarrt bei 27° (Blanchet u. Sell); es fängt an zu sieden bei 280°, jedoch unter theilweiser Zersetzung, und verwandelt sich bei verlängerter Schmelzung in eine amorphe Modification. Kleine Mengen lassen sich jedoch zwischen zwei Uhrgläsern sublimiren.

Die Zusammensetzung des Asaron scheint zu sein $C_{40} H_{26} O_{10}$.

	Blanchet u. Sell.			*Schmidt.*			Berechnet.
Kohlenstoff	69,18	68,46	68,31	69,31	69,37	69,16	69,36
Wasserstoff	7,77	7,49	7,67	7,66	7,62	7,69	7,51
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	23,13
							100,00.

Wenn man das Asaron einige Zeit in Alkohol kocht, so färbt sich die Auflösung allmälig roth und ein Theil des Asaron wandelt sich in eine isomere, harzartige, unkrystallisirbare Modification um. Diese Modification destillirt nicht mit den Wasserdämpfen über und zersetzt sich beim Erhitzen auf 300°.

Mit Salpetersäure erhitzt, färbt sich sowohl die amorphe wie die krystallisirte Abänderung roth und verwandeln sich endlich in Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst das Asaron mit rother Farbe; Wasser fällt die Lösung. Chlor greift das Asaron mit grosser Heftigkeit an; die Masse ist anfangs roth und wird zuletzt grün. Das gechlorte Product zersetzt sich durch trockne Destillation unter Entwicklung von Salzsäure und einem dicken Oel, während viel Kohle zurückbleibt. Dieses Oel gab bei der Analyse: Kohlenstoff 49,4, Wasserstoff 4,85; Chlor 28,8. Die Formel $C_{40} H_{22} Cl_4 O_{10}$ nähert sich diesen Zahlen.

§ 2280. Das *Asclepion*[2]. — Die *Asclepias syriaca* enthält einen weissen, schwach sauren Milchsaft, von scharfem Geschmack und apricosenähnlichem Geruch. Beim Erhitzen dieses Saftes gerinnt das Albumin desselben und reisst das Asclepion mit sich nieder. Man bringt das Gerinnsel auf ein Filter und digerirt es mit Aether, welcher das Asclepion auflöst.

---

1) Gräger nimmt das Asarit und den Haselnusscampher als zwei verschiedene Substanzen an; der Schmelzpunkt des Asarit wäre bei 44°8. Nach Blanchet u. Sell dagegen ist diese Unterscheidung nicht gegründet.

2) List (1849), Ann. der Chem. u. Pharm. LXIX. 125.

Beim Verdunsten des Aethers scheidet es sich in weissen blumenkohlartigen, oder zuletzt in strahligen Massen ab. Es ist ohne Geruch und Geschmack, vollkommen unlöslich in Wasser und Alkohol. Aether löst es leicht; Terpentinöl, Steinöl und concentrirte Essigsäure lösen es weniger leicht auf. Es schmilzt bei 104° und bleibt dann amorph; bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Verbreitung eines Geruches nach verbranntem Kautschuk.

Es enthält:

	List [1].		$C_{40}H_{32}O_6$.
Kohlenstoff	74,85	74,81	75,0
Wasserstoff	10,77	10,45	10,0
Sauerstoff	,,	,,	15,0
			100,0.

Siedende concentrirte Kalilösung greift das Asclepion nicht an.

§ 2281. Das *Athamantin* [2]) kommt in der Wurzel und dem fast reifen Samen der Bergpetersilie, (*Athamanta Oreoselinum*, L. vor; in den Blättern dieser Pflanze oder in andern Arten dieser Gattung wie *A. Cervaria* und *A. Libanotis* fand man es nicht. Man zieht es mit Alkohol aus und überlässt die Lösung nicht allzusehr concentrirt der freiwilligen Verdunstung, drückt die Krystalle zwischen Filtrirpapier aus und krystallisirt es einigemal um, bis sie vollkommen weiss sind.

Das Athamantin bildet fasrige, asbestartige Krystalle von Seidenglanz; bisweilen erhält man sie grösser. Es besitzt einen ranzigen und wie seifenartigen Geruch, der in der Wärme stärker wird, der Geschmack ist schwach bitterscharf. Es ist unlöslich in Wasser und schmilzt darin beim Sieden in kleinen Tropfen, welche sich am Boden des Gefässes absetzen. Alkohol und Aether lösen es leicht. Die Auflösung wird durch Metallsalze nicht gefällt. Der Schmelzpunkt des Athamantin ist zwischen 60 und 80°. Es verflüchtigt sich nicht ohne Veränderung; doch erträgt es eine ziemlich hohe Temperatur, bevor es sich zersetzt. Bei trockner Destillation liefert es unter andern Producten Baldriansäure.

---

1) List nimmt die Formel $C_{40}H_{34}O_6$ an.

2) Schnedermann u. Winckler (1844), Ann. der Chem. u. Pharm. LI. 315.

Geschmolzen enthält es[1]):

	Schnedermann u. Winckler.				$C_{48} H_{30} O_{14}$ (?).
Kohlenstoff	66,7	66,8	66,6	66,8	67,0
Wasserstoff	6,9	7,1	7,1	6,8	7,0
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	26,0
					100,0.

Wenn man salzsaures Gas auf geschmolznes Athamantin leitet, so absorbirt es dasselbe, und wenn man die Masse auf 100° erhitzt, so kommt sie in's Sieden und entwickelt Baldriansäure unter Zurücklassung von Oroselon (§ 2282):

$$C_{48} H_{30} O_{14} = 2 C_{10} H_{10} O_4 + C_{28} H_{10} O_6$$

Athamantin Baldriansäure Oroselon.

100 Th. Athamantin ergaben 56,2 Th. Oroselon, das noch etwas zersetztes Athamantin enthält; nach den angenommenen Formeln hätte man 52,5 Th. Oroselon erhalten sollen.

Nach Schnedermann u. Winckler verbindet sich die Salzsäure zuerst mit Athamantin und diese Verbindung zersetzt sich dann durch die Hitze in Baldriansäure und Oroselon.

Wenn man salzsaures Gas in eine alkoholische Auflösung von Athamantin leitet, so entsteht baldriansaures Aethyl und Oroselon.

Schwefligsaures Gas verhält sich zum Athamantin wie Salzsäure: das Athamantin schmilzt in dem Gas schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung eines bräunlichen Oels, welches sich nach einiger Zeit zur krystallinischen Masse verdichtet. (100 Th. Athamantin absorbiren 14,63 Th. schwefligsaures Gas; nach der Formel $C_{48} H_{30} O_{14}, 2 SO_2$ müsste das Athamantin 14,9 Proc. absorbiren). Diese Verbindung wird rasch zerstört unter Bildung von Oroselon, Baldriansäure und schwefligsaurem Gas.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Athamantin auf und zersetzt es gleichfalls.

In der Wärme löst Aetzkali das Athamantin mit brauner Farbe auf unter Bildung von baldriansaurem Salz und einer weissen

---

1) Man könnte fragen, ob das Athamantin nicht vielmehr $C_{24} H_{14} O_6$ (Kohlenstoff 69,9, Wasserstoff 6,8) ist, d. h. baldriansaures Peucedyl:

$$\left.\begin{matrix} C_{14} H_5 O_2 . O \\ C_{10} H_9 O_2 . O \end{matrix}\right\}$$

S. die Anm. S. 292.

Substanz, welche man davon trennt, indem man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure sättigt. Diese Substanz, amorph, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, scheint mehr oder weniger wasserhaltiges Oroselon zu sein.

Kalk- und Barytwasser wirken wie Kali auf das Athamantin, aber langsamer.

§ 2282. Das *Oroselon* [1]), $C_{28} H_{10} O_6 = C_{14} H_5 O_3, C_{14} H_5 O_3$ entsteht durch die Zersetzung des Athamantin (Schnedermann u. Winckler) so wie des Peucedanin (R. Wagner).

Um es zu erhalten, leitet man Chlorwasserstoffgas auf trocknes Athamantin, bis es vollkommen flüssig geworden ist, und erhitzt hierauf die Masse zur Austreibung der Baldriansäure. Wenn letztere vollständig entfernt ist, verdichtet sich das Product von Neuem zu einer amorphen, porösen Masse, die man durch Krystallisation aus siedendem Alkohol reinigt, worin sie übrigens wenig löslich ist.

Das Oroselon scheidet sich in Warzen oder blumenkohlartigen Massen ab, die unter der Lupe betrachtet feine concentrisch gruppirte Nadeln darbieten. Es ist ohne Geruch und Geschmack, löst sich in Wasser nicht auf, wohl aber in Alkalien mit rother Farbe; Säuren schlagen es, leicht verändert, daraus nieder.

Es schmilzt gegen 190° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei höherer Temperatur verkohlt.

Es enthält:

	Schnedermann u. Winckler.			Berechnet.
Kohlenstoff	74,6	74,8	74,7	74,3
Wasserstoff	4,6	4,6	4,6	4,4
Sauerstoff	,,	,,	,,	20,3
				100,0.

Es geht aus diesen Analysen hervor, dass das Oroselon, dieselbe Zusammensetzung wie die wasserfreie Benzoësäure hat.

Wenn man die Verbindung des Athamantin mit Salzsäure unmittelbar mit siedendem Wasser behandelt, löst es sich auf und setzt beim Abkühlen feine, seidenglänzende Nadeln ab, die ein Hydrat des Oroselon, $C_{14} H_6 O_4 = C_{14} H_5 O_3, HO$ zu sein scheinen. Diese

1) Schnedermann u. Winckler (1844), a. a. O. — R. Wagner, Privatmittheilung.

Verbindung ist schwer auflöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und ebenfalls leicht mit gelber Farbe in verdünntem Kali.

Es hat bei der Analyse ergeben[1]:

	Schnedermann u. Winckler.	*Wagner.*	Berechnet.
Kohlenstoff	69,05	68,72	68,85
Wasserstoff	5,01	5,13	4,91
Sauerstoff	"	"	26,24
			100,00.

Es löst sich auch in Ammoniak (aber nicht so leicht wie in Kali) mit gelber Farbe; die Auflösung giebt mit essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag. Es schmilzt in der Hitze; bei höherer Temperatur steigt es an den Wänden des Gefässes empor, worin man es erhitzt, scheint sich aber ohne Zersetzung nicht zu verflüchtigen.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt nicht immer und geschieht nicht selten, dass man bei der Behandlung der Verbindung des Athamantin mit Salzsäure nur Oroselon erhält.

Das *Betulin*, s. § 1929.

§ 2283. Das *Bixin*. Diesen Namen hat man dem Farbstoff des Orlean[2]) gegeben.

Der Orlean ist ein rother Teig, welchen man in Südamerika durch Zerquetschen der Beeren von *Bixa orellana*, L. erhält; er kommt gewöhnlich in Broden von 1 bis 2 Kilogramm zu uns, ein-

---

1) Die Analyse von Schnedermann u. Winckler wurde mit der aus Athamantin erhaltenen Substanz vorgenommen; die von Wagner mit solcher aus Imperatoria mit alkoholischer Kalilösung.

Man bemerkt, dass das Oroselon und sein Hydrat dieselben Verhältnisse gegenseitig darbieten, wie die wasserfreie Benzoësäure und deren Hydrat.

Oroselon oder Peucedyloxyd $\left.\begin{matrix} C_{14}\,H_5\,O_2\,.\,O \\ C_{14}\,H_5\,O_2\,.\,O \end{matrix}\right\}$

Peucedylhydrat $\left.\begin{matrix} C_{14}\,H_5\,O_2\,.\,O \\ HO \end{matrix}\right\}$

Das *Oxypeucedanin* von Bothe scheint derselbe Körper zu sein.

2) Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. XXVIII. 440.

Der französische Name ist Rocou vom brasilianischen Worte Urucu (Humboldt, Reisen VI. 317).

Orlean von Orellana, der 1541 den Amazonenfluss befuhr, welcher deshalb eine Zeit lang Orellana hiess. Bixa nennen ihn die Eingebornen auf den Antillen.

gewickelt in Schilfblätter. Man benützt ihn zum Färben von Holz Firniss, Butter, Käse, Wachs. Er wird auch zuweilen in der Färberei angewendet, namentlich für Seide, welche er ohne Vermittlung durch Beize färbt; aber die Farben, die er liefert, sind sehr vergänglich.

Man kann den Farbstoff des Orlean ausziehen, indem man ihn mit ätzendem oder kohlensaurem Kali behandelt, und die Auflösung mit Essigsäure übersättigt, der Farbstoff scheidet sich nachher mit orangegelber Farbe ab.

Nach Chevreul enthält der Orlean zwei Farbstoffe: der eine, das Orellin, ist gelb, auflöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, färbt mit Alaun gebeizte Stoffe gelb; der andere, das *Bixin*, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol, die eine Orangefarbe davon annehmen.

Nach Kerndt[1]) enthält das Bixin $C_{16} H_{18} O_2$. In feuchtem Zustand in Berührung mit Luft gelassen soll es sich verändern, indem es sich zum Theil in Orellin umwandle.

Wenn man den Orlean mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, nimmt er eine indigblaue Farbe an, welche allmälig in Grün oder Violett übergeht. Diese Eigenschaft unterscheidet den Orlean von andern Farbstoffen[2]). Salpetersäure ertheilt ihm eine grüne Farbe, die bald in Gelb übergeht.

Der Orlean löst sich leicht in Terpentinöl und fetten Oelen. Ein Gemenge von Orlean mit einem fetten Körper verwenden die Caraiben, um ihren Körper damit zu bemalen.

§ 2284. Das *Brasilin* zieht man aus dem Brasil- oder Fernambukholz, *Caesalpininia echinata*, Lam. von der Familie der Leguminosen. Die Infusion dieses Holzes ist röthlich gelb, röthet sich mehr an der Luft, verblasst auf Zusatz von etwas Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure und röthet sich durch Ueberschuss von Säure unter Absatz von Flocken. Schwefelwasserstoffgas und schweflige Säure entfärben sie; starke Säuren stellen die rothe Farbe der Flüssigkeit wieder her. Alkalien färben sie violett, eine Reaction, welche zu ihrer Ermittlung dient. Phosphor-, Schwefel-,

1) Kerndt, Dissertatio de fruc. asparagi et bixae orellanae, Leipzig 1849 und Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849 S. 457.

2) Das Safrangelb verhält sich auf ähnliche Weise.

Salz-, Salpeter-, Citronsäure etc. färben das mit Fernambuk gefärbte Papier zuerst roth, dann gelb, oder selbst sogleich gelb; schweflige Säure bleicht es.

Nach Chevreul[1]) krystallisirt das Brasilin in kleinen orangegelben Nadeln, die sich, wie es scheint, zum Theil durch die Hitze verflüchtigen, zum Theil zersetzen. Salpetersäure wandelt es zum Theil in Pikrinsäure um. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Auflösung, welche röthlich gelb ist, färbt sich stärker an der Luft; Schwefelwasserstoff entfärbt sie, Alkalien färben sie violett; Blei- und Zinnsalze wirken auf ähnliche Weise und geben gefärbte Niederschläge. Der Alaun giebt damit einen rothen Lack.

Es ist möglich, dass das Brasilin derselbe Körper wie das Hämatin des Campechenholzes ist (§ 2307).

§ 2285. Das *Bryonin*[2]) ist der Bitterstoff der Wurzel der Zaunrübe (*Bryonia alba* und *B. dioica*). Zu seiner Darstellung behandeln Brandes und Firnhaber diese Wurzel mit siedendem Wasser, fällen den filtrirten Auszug mit basisch essigsaurem Blei, zersetzen den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, dampfen die filtrirte Flüssigkeit ab und erschöpfen den Rückstand mit Alkohol.

Ein andres Verfahren besteht nach Dulong darin, den Saft der Zaunrübe zum Sieden zu erhitzen, nach dem Absetzen zu filtriren, abzudampfen, den Rückstand mit Alkohol zu digeriren, die Lösung wieder abzudampfen und den Rückstand mit Wasser zu behandeln; dieses bemächtigt sich des Bryonin, welches man beim Abdampfen in trocknem Zustand erhält.

Das Bryonin bildet eine gelblich weisse, bisweilen rothe oder bräunliche Masse; der Geschmack ist anfangs etwas zuckerähnlich, dann zusammenziehend und von starker Bitterkeit. Es ist auflöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Es entwickelt Ammoniak (?) beim Erhitzen und muss sonach Stickstoff enthalten.

Schwefelsäure löst es mit anfangs blauer, dann grüner Farbe. Alkalien verändern es nicht.

1) Chevreul, Ann. de Chimie LXVI. 226. — Bonsdorf, Ann. de Chim. et de Phys. XIX. 283.

2) Vitalis, Fremy, Chevalier, Journ. de Chim. médic. I. 345. — Vauquelin, Ann. du Museum VIII. 80. — Dulong, Journ. de Pharm. XII. 158. — Brandes u. Firnhaber, Archiv f. Pharm. v. Brandes III. 356.

Die wässrige Auflösung wird von salpetersaurem Silber; von salpetersaurem Quecksilberoxydul und basisch essigsaurem Blei weiss gefällt.

Es wirkt wie ein drastisches Purgirmittel und in starker Gabe selbst wie ein Gift.

§ 2286. Das *Cannabin*[1]). Mit diesem Namen belegen T. u. H. Smith eine harzige Substanz, welche sie aus dem Hanf auf folgende Weise auszogen: man digerirt die Pflanze mit lauem, öfters erneutem Wasser, bis dasselbe farblos bleibt, macerirt dann in der Wärme drei Tage lang mit Auflösung von kohlensaurem Kali, um die verschiedenen Farbstoffe zu entfernen; zuletzt erschöpft man mit Alkohol. Das Chlorophyll wird durch Zusatz von Kalk gefällt; man entfärbt mit Thierkohle und erhält nach Verdunstung des Alkohols ein braunes, sehr giftiges Harz, welches das Cannabin ist.

§ 2287. Das *Cantharidin*[2]), $C_{10}H_6O_4$ wurde entdeckt von Robiquet; ihm verdanken die Canthariden ihre blasenziehende Wirkung. Man erhält es durch Erschöpfung der Canthariden durch Alkohol von 0,84 in einem Verdrängungsapparat; man vertreibt durch Destillation den grössten Theil des Alkohol; es entstehen zwei Schichten in der Flüssigkeit, deren obere grün und ölig ist und beim Erkalten zur festen Masse gesteht. Man reinigt das Product, indem man es in siedendem Alkohol auflöst.

Das Cantharidin krystallisirt in farb- und geruchlosen rhomboidischen Tafeln, schmilzt bei 210° und sublimirt in Nadeln; die alkoholische Auflösung setzt sie in Blättchen ab. Es löst sich auch in Aetzkali; Essigsäure schlägt es wieder daraus nieder. Es ist unauflöslich in Ammoniak. Die fetten und flüchtigen Oele lösen es auf; ein Gran Cantharidin in einer Unze Fett verursacht noch einen sehr starken Blasenzug.

Es enthält:

	Regnault.			Berechnet.
Kohlenstoff	60,39	61,01	60,70	61,22
Wasserstoff	6,23	6,22	6,19	6,12
Sauerstoff	,,	,,	,,	32,66
				100,00.

1) T. u. H. Smith, Pharmaceut. Journ. and Transact. VI. 127 u. 171.

2) Robiquet, Ann. de Chim. LXXVI. 302. — Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII. 159.

Man leitet von diesen Analysen die Formel $C_{10} H_8 O_4$ ab.

§ 2288. Das *Carotin* [1]) ist nach Wackenroder in der Wurzel der Möhre (*Daucus Carota*) enthalten. Um es zu erhalten, drückt Zeise den Saft der Wurzeln aus, verdünnt ihn mit 4 bis 5 Volumen Wasser und setzt mit ihrem 10fachen Volum verdünnte Schwefelsäure zu; der Zusatz einer sehr kleinen Menge dieser Säure genügt, den Farbstoff des Saftes vollkommen zu fällen; man decanthirt, wäscht, und kocht die teigige Masse eine oder anderthalb Stunden mit ziemlich concentrirter Kalilauge, welche das Oel verseift, ohne auf das Carotin zu wirken. Man trennt beide Substanzen durch Filtration und wäscht mit Wasser. So dargestellt, enthält das Carotin noch eine salzige Substanz, welche man durch Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zu der erwärmten, in Wasser eingerührten Masse beseitigt; man wäscht hierauf und behandelt zuerst mit schwachem, dann mit fast absolutem Alkohol, um die fette Substanz wegzunehmen. Man verdampft im Wasserbad zur Trockne und vollendet die Reinigung des Carotin, indem man es in Schwefelkohlenstoff auflöst; die Auflösung ist roth gefärbt durch einen fremden Körper. Man nimmt durch Destillation drei Viertel des Lösungsmittels weg, setzt zum Rückstand absoluten Alkohol und stellt die Flüssigkeit in einer Schale hin; das Carotin scheidet sich bald in kleinen deutlichen Krystallen ab, welche man mit absolutem Alkohol so lange wäscht, als sich derselbe färbt.

So gereinigt bietet das Carotin viele Aehnlichkeit mit dem Zinnober oder mit frisch durch Wasserstoff reducirtem Kupfer; es besitzt einen sehr schwachen Geruch, ist schwerer als Wasser, worin es vollkommen unauflöslich ist, es ist sehr schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether und Aceton. Bei 168° schmilzt es zur dunkelrothen durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zur glasigen Masse gesteht. Nach dem Schmelzen löst es sich ziemlich leicht in Aether und Alkohol, aber diese Auflösungen geben beim Abdampfen blos eine amorphe Masse.

Nach den Analysen von Zeise enthält das Carotin nur Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse ($C_5 H_4$) wie das Terpentinöl.

Bei 287° verkohlt es unter Bildung eines ölartigen Körpers

1) Zeise, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XX. 125.

nebst etwas Gas; an der Luft erhitzt brennt es mit Flamme ohne Hinterlassung eines Rückstandes.

Trocknes Chlor wirkt nicht auf trocknes Carotin, aber gesättigtes Chlorwasser verwandelt es in einen gechlorten Körper, der vollkommen farblos, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether und sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff ist; beim Abdampfen dieser Lösungen bleibt eine spröde harzige Masse zurück.

§ 2289. Das *Carthamin*[1]). — Die Safflorblüten enthalten zwei Farbstoffe, einen gelben und einen rothen; letztrer allein hat Wichtigkeit für die Färberei.

α. Der *gelbe Farbstoff*. Um denselben zu erhalten, erschöpft man den Safflor mit Wasser, säuert die Flüssigkeit mit Essigsäure an, und fällt mit überschüssigem essigsaurem Blei; der Rückstand enthält gummi- und eiweissartige Theile, während die Flüssigkeit die Bleiverbindung des Farbstoffes aufgelöst hält. Um diese Verbindung zu isoliren, neutralisirt man die Flüssigkeit mit Ammoniak, so dass sie gefällt wird. Man erhält reichliche orangefarbene Flocken, die man von dem Farbstoff befreit, indem man sie durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt; man filtrirt, schlägt die überschüssige Säure durch etwas essigsauren Baryt nieder, filtrirt abermals, und concentrirt die filtrirte Flüssigkeit in einer grossen Retorte. Man muss bei diesen Arbeiten so viel als möglich die Berührung der Luft mit dem Farbstoff vermeiden, denn er wird rasch davon verändert. Man dampft die Flüssigkeit zur Syrupconsistenz ab, behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, um einige fremde Substanzen zu fällen, filtrirt, dampft nochmals zur Syrupconsistenz ab und löst den Rückstand in vielem Wasser.

Man erhält eine gelbe Lösung, während die veränderten Theile ungelöst zurückbleiben. Diese Auflösung hat ein starkes Färbungsvermögen, hat einen bittersalzigen Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch, zeigt eine saure Reaction und scheidet sich bei Berührung mit Luft allmälig ab unter Bildung eines braunen, in Alkohol löslichen Sediments.

Die Verbindung des Safflorgelb mit Blei erhält man in reinem Zustand, wenn man die Auflösung etwas mit Essigsäure ansäuert

---

1) Schlieper, Ann. der Chem. u. Pharm. LVIII. 362.

und mit einem Ueberschuss von essigsaurem Blei fällt. Der Niederschlag, welcher so entsteht, ist die durch Berührung mit Luft bereits veränderte Verbindung, während die reine Verbindung in der sauren Auflösung bleibt. Man filtrirt und fällt die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak. Es entstehen reichliche dunkelgelbe Flocken, welche Schlieper durch die noch sehr streitige Formel $C_{16} H_{10} O_{10}$, $3 PbO$ ausdrückt. Analyse: Kohlenstoff 17,85; Wasserstoff 1,92; Bleioxyd 63,61 — 63,54.)

Die Bleiverbindung der oxydirten Substanz würde nach Schlieper $C_{24} H_{12} O_{13}$, PbO enthalten.

β. Der *rothe Farbstoff* oder das eigentliche *Carthamin*. Um es aus den Safflorblüten zu erhalten, erschöpft man sie mit kaltem mit Essig angesäuertem Wasser, um den gelben Farbstoff wegzunehmen; hierauf mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron, bringt einen Strang Baumwolle in die Auflösung, fällt mit Citronensaft, wäscht den Strang mit kaltem Wasser, löst den darauf fixirten Farbstoff wieder in Soda und fällt ihn von neuem mit Citronensaft. Decanthirt man, filtrirt und trocknet die gefällte Masse, so erhält man das Carthamin rein.

Nach Berzelius ist es unerlässlich, das Carthamin auf Zeug niederzuschlagen, die alkalische Auflösung liefert dann durch Fällung mit reiner Citronsäure ein sehr schönes Carthamin.

Es ist eine pulverige Substanz, in Masse betrachtet auf der Oberfläche grün mit metallischem Glanz; in dünnen Schichten ist es purpurroth; es röthet feuchtes Lackmuspapier. Es ist unlöslich in Wasser und Säuren, leicht löslich in Alkalien und bildet damit eine farblose oder gelbe Verbindung, welche nach Döbereiner zum Theil krystallisirt. Säuren fällen es daraus mit rosenrother Farbe. Es ist schwer löslich in Alkohol und noch weniger in Aether.

Das Carthamin scheint zu enthalten $C_{28} H_{16} O_{14}$:

	Schlieper.			Berechnet.
Kohlenstoff	56,90	56,88	56,92	56,75
Wasserstoff	5,61	5,60	5,61	5,40
Sauerstoff	,,	,,	,,	37,85
				100,00.

Die ammoniakalische Auflösung des Carthamin erzeugt in essigsaurem Blei einen braunrothen Niederschlag von veränderlicher Zusammensetzung.

Man benützt das Carthamin zum Färben von Rosenroth; ebenso in der Malerei und zur Darstellung von rother Schminke (*Rouge vegetal*). Es färbt Seidenzeuge sehr schön rosenroth, allein die Farbe verblasst schnell am Sonnenlicht.

§ 2289ª. Das *Caryophyllin*[1], $C_{20} H_{16} O_2$, entdeckt von Lodibert, kommt in grosser Menge in den molukkischen Gewürznelken (*Caryophyllus aromaticus*, L.) vor und in kleiner Menge in der Nelke von Bourbon; die von Cayenne scheint gar keines zu enthalten.

Man erhält es, indem man die Nelken kalt mit Alkohol vierzehn Tage lang stehen lässt; die Flüssigkeit bedeckt sich dann mit Krystallen, welche man durch Natronlösung von einer harzigen Substanz reinigt.

Man kann die Nelken auch mit Aether erschöpfen und die ätherische Auflösung mit Wasser schütteln; das Caryophyllin trennt sich dann und kann mit Ammoniak gereinigt werden.

Das Caryophyllin bildet seidenglänzende, strahlig gruppirte Nadeln ohne Farbe, Geruch und Geschmack. Es schmilzt schwer, indem es sich zum Theil verändert (Dumas); bei ungefähr 285° sublimirt es (Muspratt). Wenig löslich in kaltem Alkohol, löst es sich in Alkohol und in Aether leicht beim Kochen. Auch in ätzenden Alkalien löst es sich in der Wärme.

Nach den Analysen von Dumas, bestätigt durch die von Ettling, Mylius und Muspratt, besitzt das Caryophyllin die Zusammensetzung des Camphers der Laurineen.

In der Kälte löst die Schwefelsäure das Caryophyllin mit rother Farbe; in der Wärme schwärzt sich das Gemenge. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Caryophyllin in eine harzige Substanz.

§ 2289ᵇ. Das *Cascarillin*[2] ist der Bitterstoff der Cascarille (der Rinde von *Croton eleuteria*, Swartz), Familie der Euphorbiaceen. Um es zu erhalten, behandelt man die Cascarille in einem

---

1) Lodibert, Journ. de Pharm. XI. 101. — Bonastre, ebenda XI. 103; XIII. 519. — Chazereau, ebenda XII. 258. — Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. LIII. 169. — Ettling, Traité de Chim. organ. II. 171. — Mylius, Journ. f. prakt. Chem. XXII. 105. — J. S. Muspratt, Pharmac. Journ. and Transact. XI. 343; u. Journ. de Pharm. [3] X. 450.

2) Duval, Journ. de Pharm. [3] VIII. 91.

Verdrängungsapparat mit Wasser; setzt zu den vereinigten Flüssigkeiten essigsaures Blei und nimmt den Ueberschuss desselben durch Schwefelwasserstoff wieder weg. Man filtrirt wieder und dampft auf etwa zwei Drittel ein, setzt alsdann etwas Beinschwarz zu und filtrirt nochmals. Man setzt das Abdampfen bei möglichst niedriger Temperatur fort. Wenn die Flüssigkeit eine gewisse Consistenz erlangt hat, lässt man sie kalt werden; es entsteht ein Absatz, den man zuerst mit kaltem Alkohol wäscht, um gewisse Fett- und Farbstoffe zu beseitigen, und dann das Cascarillin mit kochendem Alkohol daraus zieht. Man reinigt es durch Beinschwarz und Umkrystallisiren.

Das Cascarillin ist farblos und erscheint unter dem Mikroskop in prismatischen Nadeln, bisweilen auch in sechsseitigen Tafeln. Es ist geruchlos, aber auf die Zunge gebracht, entwickelt es allmälig einen bittern Geschmack. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt in der Wärme zur syrupartigen Flüssigkeit, welche sich bei höherer Temperatur zersetzt unter Entwicklung eines sauren Dampfes.

Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, indem sie sich damit dunkelroth färbt; Zusatz von Wasser fällt die Auflösung und ertheilt ihr eine grüne Farbe, Salzsäure löst es gleichfalls auf, indem sie eine violette Farbe annimmt, welche der Zusatz einer kleinen Menge Wasser in Blau überführt; ein stärkerer Zusatz macht die Farbe grün.

Die wässrige Auflösung des Cascarillin wird weder durch neutrales oder basisches essigsaures Blei, noch durch Tannin oder Alkalien gefällt.

§ 2289[c]. Das *Castorin* ist eine eigenthümliche Fettsubstanz des Castoreum[1]). Eine Auflösung von Castoreum in 6 Theilen Alkohol warm gesättigt setzt beim Erkalten gewöhnliches Fett ab; die Mutterlauge liefert bei langsamer Verdunstung Krystalle von Castorin.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt bildet diese Substanz durchsichtige platte vierseitige Nadeln, welche in geringem Grade den Geruch und Geschmack des Castoreum besitzen. Es

1) Bizio, Giornale di fisica, chimica etc. de Brugnatelli XVII. 174. — Brandes, Archiv d. Pharm. XVI. 281. — Winckler, Magaz. d. Pharmac. XIII. 171.

schmilzt in siedendem Wasser und gesteht beim Erkalten zur harten, zerreiblichen durchsichtigen Masse. Kalter Alkohol löst es ziemlich schwer auf, Aether sehr leicht, flüchtige Oele nur in der Wärme. Es scheint sich mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen.

Es löst sich gleichfalls in kochender verdünnter Schwefelsäure und schlägt sich beim Erkalten in krystallisirtem Zustand daraus nieder; ebenso löst es sich unverändert in concentrirter Essigsäure und in ätzenden Alkalien.

Nach Brandes soll das Castorin mit Salpetersäure eine eigenthümliche Säure liefern.

§ 2290. Das *Cathartin* [1]) ist nach Lassaigne u. Feneulle der abführende Bestandtheil der Senna (Blätter und Früchte von mehreren Sträuchern der Gattung Cassia, Familie der Leguminosen). Um es darzustellen, behandelt man die Sennesblätter mit Alkohol, dampft den alkoholischen Auszug ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, setzt essigsaures Blei zur wässrigen Flüssigkeit, filtrirt den Niederschlag ab, leitet einen Strom Schwefelwasserstoff ein, filtrirt das Schwefelblei ab und dampft ab.

Das Cathartin bildet eine gelblichbraune, unkrystallisirbare, durchscheinende Masse von ekelhaft bitterem Geschmack, auflöslich in Wasser und Alkohol, unauflöslich in Aether. Bei der trocknen Destillation liefert es stickstofffreie Producte. Alkalien bräunen es; basisch essigsaures Blei und Gallustinctur fällen es gelb.

§ 2291. Das *Chelidoxanthin* [2]) ist eine gelbe bittere Substanz, welche sich in der Wurzel, den Blättern und Blüten des gemeinen Schöllkrauts, *Chelidonium majus* findet. Man erhält es, wenn man den Saft der Pflanze mit basisch essigsaurem Blei fällt, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelblei

---

1) Bouillon Lagrange, Ann. de Chim. XXIV. 3. — Braconnet, Journ. de Phys. LXXXIV. 285. — Lassaigne u. Feneulle, Ann. de Chim. et de Phys. XVI. 18. — Feneulle, Journ. de Pharm. X. 59. — Winckler (Jahrb. f. prakt. Pharm. XIX. 223) bezeichnet gleichfalls mit „*Cathartin*" den Bitterstoff der Kreuzbeeren.

Das *Cytisin*, welches Chevallier u. Lassaigne (Journ. de Pharm. IV. 340) aus den Früchten des Bohnenbaums dargestellt haben, zeigt die Eigenschaften des Cathartin der Sennesblätter.

2) Probst, Ann. der Chem. u. Pharm. XXIX. 128.

mit siedendem Wasser erschöpft. Es krystallisirt in verworrenen Nadeln, am häufigsten aber bildet es eine gelbe, zerreibliche Masse, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser. Die Auflösungen sind tief gelb und sehr bitter; weder Säuren, noch Alkalien verändern es.

Das *Cholesterin*, s. § 1982.

§ 2292. Das *Chrysorhamnin*[1]). — Kane giebt diesen Namen einem Farbstoff, welcher in den Früchten des Färberwegdorns (*Rhamnus amygdalinus*, *R. oleoïdes*, *R. saxatilis*) enthalten ist, welche unter dem Namen *persische Beeren*[2]) zum Gelbfärben benützt werden. Man findet es hauptsächlich in den Beeren, welche ihre vollständige Reife noch nicht erlangt haben. Diese Beeren färben reines Wasser nur sehr wenig; aber wenn man sie mit Aether infundirt, setzen sie eine grosse Menge Chrysorhamnin ab.

Das Chrysorhamnin ist schön goldgelb, von krystallinischem Ansehen; man kann es in glänzenden sternförmig gruppirten Massen aus kurzen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Es ist kaum auflöslich in kaltem Wasser und wenn man es damit kocht, so scheidet sich der gelöste Theil beim Erkalten nicht ab, sondern er verwandelt sich in Chrysorhamnin (§ 2293). Es löst sich in Alkohol und scheidet sich beim Abdampfen wesentlich verändert ab. In Aether dagegen löst es sich leicht und scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten in reinem Zustand ab. Säuren zeigen keine Einwirkung darauf, aber in Alkalien löst es sich mit wesentlicher Veränderung auf.

---

1) Kane, Ann. de Chim. et de Phys. [3] VIII. 380. — Fleury (Journ. de Pharm. XXVII. 666; u. Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 320) erhielt aus den Beeren von Rhamnus cathartica eine Substanz (das *Rhamnin*) in gelben Nadeln krystallisirt, welche mit Kane's Chrysorhamnin identisch zu sein scheint.

Buchner (Neues Repert. f. Pharm. II. 145; u. Journ. de Pharm. [3] XXIV. 80) giebt den Namen *Rhamnoxanthin* einer andern Substanz, die er in der Rinde und den Beeren des Faulbaums (*Rhamnus frangula*, L.) und des Kreuzdorns fand. Dieselbe bildet kleine, sublimirbare, goldgelbe Krystalle, sehr wenig in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether und auch in Alkalien löslich mit purpurrother Farbe.

2) Die *Avignonkörner* sind von einer andern Art des Wegdorns (*Rhamnus infectorius*, L.) und weniger geschätzt. Man bereitet daraus mit Kreide einen gelben Lack, *Schittgelb* genannt.

Bei 100° getrocknet enthält es:

	Kane.		Berechnet.
Kohlenstoff	58,23	57,81	58,23
Wasserstoff	4,77	4,64	4,64
Sauerstoff	„	„	37,13
			100,00.

Die Formel $C_{28}\,H_{11}\,O_{11}$, welche Kane annimmt, entbehrt der Controle.

Wenn man die alkoholische Auflösung von Chrysorhamnin mit essigsaurem Blei versetzt, entsteht ein gelber Niederschlag, dem Kane die Formel $C_{28}\,H_{11}\,O_{11}$, 2 Pb O giebt:

	Kane.	Berechnet.
Kohlenstoff	29,62	29,98
Wasserstoff	2,19	2,39
Bleioxyd	48,60	48,52.

Mit basisch essigsaurem Blei erhält man einen gelben Niederschlag, welcher 3 Pb O enthält.

§ 2293. Das *Xanthorhamnin* ist ein Zersetzungsproduct des Chrysorhamnin. Es findet sich auch in den runzlichen, dunkelbraunen persischen Gelbbeeren, welche länger an den Zweigen geblieben zu sein scheinen als die hell olivenfarbnen, aus denen man das Chrysorhamin ausziehen kann.

Man kann das Xanthorhamnin erhalten, wenn man das Chrysorhamnin mit Wasser unter Luftzutritt kocht. Es entsteht eine olivenfarbige Flüssigkeit, welche zur Trockne abgedampft, eine braune Masse liefert, die in Aether völlig unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Wasser ist.

Man kann das Xanthorhamnin auch aus den persischen Beeren ausziehen, ohne das Chrysorhamnin vorher abzuscheiden; allein es ist dann mit einer gummiartigen Substanz verunreinigt.

Im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, wird das Xanthorhamnin vollkommen trocken und lässt sich pulvern; beim Erhitzen wird es über 100° flüssig und fährt fort Wasser zu entwickeln bis 200°. Ueber 200° zersetzt es sich.

Bei 150° getrocknet, enthält das Xanthorhamnin:

	Kane.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,55	52,67
Wasserstoff	5,15	4,58
Sauerstoff	,,	42,75
		100,00.

Kane nimmt dafür die Formel $C_{28}H_{12}O_{14}$ an, welche 2 Atome Sauerstoff und 1 Atom Wasser mehr enthält als das Chrysorhamnin. Nach demselben Chemiker enthält das bei 100° getrocknete Xanthorhamnin noch 1 Atom Wasser.

Die Lösung des Xanthorhamnin fällt das essigsaure und basisch essigsaure Blei. (Der Niederschlag vom ersteren enthält 45,36—44,59 Proc. und der des letzteren 52,30—51,38 Proc. Bleioxyd.)

§ 2294. Das *Cnicin* wurde von Nativelle aus dem Cardobenedictenkraut (*Centaurea benedicta*) erhalten und von Scribe[1]) untersucht; es findet sich gleichfalls in den Blättern der Sterndistel (*Centaurea Calcitrapa*) und in allen bittern Pflanzen der zahlreichen Tribus der Cynarocephalen.

Es ist eine indifferente Substanz, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, atlasglänzenden, geruchlosen Nadeln von auffallend bitterem Geschmack. Es ist in kaltem Wasser kaum löslich, kochendes löst es weit leichter und nimmt davon einen zusammenziehend bittern Geschmack an; bei fortgesetztem Kochen trübt sich die Flüssigkeit unter Absatz eines öligen, terpentinähnlichen Körpers. Es löst sich in Alkohol und Holzgeist, ist aber fast unauflöslich in Aether. Seine alkoholische Auflösung lenkt die Strahlen des polarisirten Lichtes nach rechts[2]); $[\alpha]_r = + 138^\circ,68$.

	Scribe.		$C_{42}H_{34}O_{16}$	$C_{40}H_{28}O_{14}$
Kohlenstoff	62,9	62,9	63,6	63,3
Wasserstoff	6,9	7,1	6.9	6,8
Sauerstoff	30,2	30,1	29,5	29,9
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Bei der trocknen Destillation entwickelt das Cnicin Dämpfe und verkohlt sich.

1) Scribe, Compt. rend. de l'Acad. XV. 802.

2) Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. XVIII. 300.

Schwefelsäure löst es, indem sie sich stark roth damit färbt; beim Erhöhen der Temperatur schwärzt sich die Masse. Concentrirte Salzsäure nimmt augenblicklich eine grüne Farbe davon an; wenn man in der Wärme arbeitet, so bräunt sich die Flüssigkeit und scheidet ölige Tröpfchen ab, welche beim Erkalten zur harzigen Masse erstarren.

§ 2295. Das *Colocynthin*[1]) ist in dem Parenchym der Coloquintenfrucht (*Cucumis Colocynthis*, L., Familie der Cucurbitaceen) enthalten, woraus man es durch kaltes Wasser erhalten kann. Es scheidet sich beim Verdampfen des wässrigen Auszugs in kleinen öligen Tropfen ab, die beim Erkalten erstarren. Man kann auch den wässrigen Auszug in Alkohol aufnehmen, abdampfen und den Rückstand mit einer kleinen Menge Wasser behandeln, welches das Colocynthin fast vollständig fällt.

Es ist eine gelbe oder bräunliche Masse, durchsichtig, zerreiblich, von muschligem Bruch, ausserordentlicher Bitterkeit und wirkt wie ein drastisches Purgirmittel. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Chlor fällt seine wässrige Lösung; Säuren und zerfliessliche Salze bilden damit einen klebrigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Seine Auflösung wird gleichfalls gefällt durch essigsaures Blei und durch mehrere Metallsalze; Kali, Kalkwasser und Barytwasser fällen es nicht.

§ 2296. Das *Colombin*[2]) ist der wirksame Bestandtheil der Colombowurzel, *Coccolus palmatus*, D. C.). Um es zu erhalten, behandelt man diese Wurzel mit Alkohol von 75 Proc. und destillirt sämmtlichen Alkohol ab. Man verdampft den Rückstand im Wasserbad zur Trockne, nimmt ihn in Wasser auf und schüttelt das Gemenge mit Aether. Dieser bemächtigt sich des Colombin und einer fetten Substanz; man reinigt dasselbe durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Aether.

Das Colombin krystallisirt in farblosen Prismen, die dem rhombischen System angehören. (Beobachtete Combination[3]) $\infty P . \infty \bar{P}$

1) Braconnot, Journ. de Phys. LXXXIV. 338. — Vauquelin, Journ. de Pharm. X. 416.

2) Wittstock (1830), Poggend. Ann. XIX. 298. — Liebig, ebenda XXI. 30. — C. Bödeker, Ann. der Chem. u. Pharm. LXIX. 37.

3) G. Rose, Pogg. Ann. XIX. 441.

$\infty . \infty \breve{P} \infty . \bar{P} \infty$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 125^\circ 30'$; $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 152^\circ 45'$; $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 117^\circ 15'$; $\breve{P} \infty : \bar{P} \infty = 167^\circ 19'$; $\bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 123^\circ 39^1/_2{}'$; $\infty P : \bar{P} \infty = 119^\circ 31'$. Die Flächen sind glänzend und zeigen keine Spaltbarkeit). Es hat einen sehr bittern Geschmack, ist ohne Geruch, äussert keine Wirkung auf Pflanzenfarben, schmilzt bei schwacher Erhitzung und liefert durch trockne Destillation ammoniakfreie Producte. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; siedender Alkohol von 0,835 löst $^1/_{40}$ oder $^1/_{30}$ seines Gewichtes. Es löst sich in kleiner Menge in ätherischen Oelen und noch leichter in Kali, aus dem es die Säuren unverändert niederschlagen.

Es enthält:

	Liebig.	*Bödeker.*		$C_{42} H_{22} O_{14}$ (?)
Kohlenstoff	65,73	65,11	65,29	65,3
Wasserstoff	6,17	5,95	6,01	5,7
Sauerstoff	„	„	„	29,0
				100,0.

Die Essigsäure löst das Colombin und scheidet es in krystallisirtem Zustand beim Abdampfen ab. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit Orangefarbe auf, die allmälig in dunkelroth übergeht, Wasser fällt braune Flocken aus der Auflösung.

Die Auflösungen des Colombin werden weder durch Metallsalze, noch durch Galläpfeltinctur gefällt.

§ 2297. Das *Cubebin* [1]) findet sich in den Cubeben. Man erschöpft den Rückstand von der Darstellung des ätherischen Cubebenextracts mit Alkohol, behandelt hierauf die Flüssigkeit mit Kaliauflösung, wäscht den Niederschlag mit etwas Wasser und reinigt ihn durch Umkrystallisiren mit Alkohol.

Das Cubebin erscheint in kleinen, farb- und geschmacklosen, in Gruppen vereinigten Nadeln. Es ist nicht ohne Zersetzung verflüchtigbar. Es löst sich in Alkohol und kaltem Wasser nur in kleiner Menge. 100 Th. absoluter Alkohol lösen bei 12° 1,31 Th. Cubebin; Alkohol von 82° löst 0,70 davon; aber beim Sieden löst er

1) Soubeiran u. Capitaine, Journ. de Pharm., Juni 1839 S. 355 und Ann. der Chem. u. Pharm. XXXI. 190.

so viel auf, dass das Ganze beim Erkalten zur festen Masse gesteht. 100 Th. Aether lösen bei 12° 3,75 Th. Cubebin auf. Essigsäure, fette und ätherische Oele lösen das Cubebin auf.

Es enthält:

	Soubeiran u. Capitaine [1])			$C_{34}H_{16}O_{10}$ (?)
Kohlenstoff	67,05	66,73	66,93	68,00
Wasserstoff	5,80	5,48	5,64	5,33
Sauerstoff	,,	,,	,,	26,67
				100,00.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cubebin roth.

§ 2298. Das *Curcumin* [2]) ist der harzige Farbstoff der Curcumawurzel. Um ihn zu erhalten, behandelt man zuvor die gepulverte Wurzel wiederholt mit kochendem Wasser, bis sich das Wasser fast nicht mehr färbt. Dies hat zum Zweck, den grössten Theil der gummiartigen und extractiven Substanzen wegzunehmen. Man trocknet den Rückstand, erschöpft ihn mit siedendem Alkohol, um das Curcumin aufzulösen; man lässt die Flüssigkeit erkalten, filtrirt, destillirt den grössten Theil des Alkohols ab und dunstet den Rückstand zur Trockne ein.

Man erhält eine braune Masse, welche noch Extractivstoff und Spuren von Chlorcalcium enthält; man behandelt sie mit Aether und verdunstet die ätherische Lösung langsam; der Rückstand bildet das Curcumin, welches durch eine kleine Menge ätherisches Oel verunreinigt ist. Um das Curcumin zu reinigen, löst man es in Alkohol auf und fällt die alkoholische Auflösung durch essigsaures Blei, nimmt den Niederschlag in Wasser auf und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoffgas. Ist die Zersetzung vollendet, so bringt man den Niederschlag in kochenden Aether, welcher sich des Curcumin bemächtigt; man dampft die ätherische Lösung langsam ab (Vogel d. j.).

Nach dem angegebenen Verfahren erhält man ungefähr 30 Gramme Curcumin von einem Kilogramm Curcumawurzel.

---

1) Soubeiran u. Capitaine nehmen die Formel $C_{34}H_{17}O_{10}$ an.

2) A. Vogel, Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger XVIII. 212. — Vogel, Journ. de Pharm., Juli 1815 S. 259. — Vogel d. j., Journ. de Pharm. [2] II. 20; Ann. der Chem. u. Pharm. XLIV. 297.

Durch Abdampfen seiner ätherischen Auflösung erhält man das Curcumin in dünnen Blättern, zimmtbraun, durchsichtig, und gelb als Pulver. Es ist amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es verblasst allmälig am Sonnenlicht. Es schmilzt bei 40° und vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zur zusammenhängenden Masse.

Es enthält:

	Vogel d. j.	
Kohlenstoff	68,59	68,53
Wasserstoff	7,54	7,16
Sauerstoff	23,87	24,31
	100,00	100,00.

Concentrirte Schwefel-, Phosphor- und Salzsäure lösen das Curcumin mit Karmesinfarbe; Wasser fällt gelbe Flocken aus der Auflösung. Concentrirte Essigsäure löst das Curcumin ohne Veränderung der Farbe. Salpetersäure zersetzt es.

Borsäure verändert die Farbe des in Alkohol gelösten Curcumin nicht; beim Abdampfen der Lösung setzt sich eine karmesinrothe Verbindung ab. Curcumapapier nimmt in alkoholischer Borsäurelösung eine Orangefarbe an; mit Ammoniak oder einem andern Alkali befeuchtet, wird es dann rothbraun, Boraxauflösung färbt Curcumapapier gleichfalls rothbraun.

Alkalien lösen das Curcumin mit braunrother Farbe auf. Blei- und Uransalze bewirken dieselbe Färbung.

Die *Bleiverbindung* des Curcumin enthält veränderliche Mengen (43,67 bis 56,33 Proc.) Bleioxyd.

§ 2299. Das *Digitalin* [1]) ist der wenig bekannte wirksame Bestandtheil des rothen Fingerhuts.

Es sind mehrere Methoden für seine Darstellung in Vorschlag gebracht worden. Die von O. Henry besteht darin: Man behandelt

---

1) Le Royer, Biblioth. univ. de Genève XXVI. 102. — Lancelot, Ann. der Chem. u. Pharm. XII. 251. — Trommsdorff, ebenda XXIV. 240 u. Archiv der Pharm. X. 113. — Homolle, Journ. de Pharm. [3] VII. 57. — Henry, ebenda VII. 460. — Homolle u. Quevenne, Mémoires sur la digitaline, Paris 1851; im Auszug Repert. f. Pharm. [3] IX. 2. — Walz, Jahrb. f. prakt. Pharm. XIV. 20; XXI. 29; XXIV. 86. Im Auszug: Repert. f. Pharm. [3] IX. 2. — Buchner d. ä., Repert. f. Pharm. [3] IX. 6.

ein Kilogramm gröblich gepulverte Blätter des rothen Fingerhuts mit Alkohol von 32 Grad bei gelinder Wärme, zieht den grösseren Theil des Alkohols durch Destillation ab, behandelt den Destillationsrückstand mit einer Mischung von 250 Gramm Wasser und 8 Gramm Essigsäure, setzt etwas reine Thierkohle zu, neutralisirt die zuvor filtrirte und mit 300 bis 500 Gramm Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Ammoniak, fällt hierauf das Digitalin mit einem frischen concentrirten Galläpfelaufguss. Der Niederschlag aus gerbsaurem Digitalin, vom Ansehen eines schwarzbraunen, weichen Harzes, wird hierauf noch feucht sorgfältig mit einem Drittel seines Gewichtes fein gepulverter Bleiglätte bei mässiger Wärme zusammengerieben. Man digerirt das Gemenge mit seinem doppelten Gewicht Alkohol von 32°, filtrirt, behandelt die alkoholische gelbgrüne Auflösung mit Thierkohle, filtrirt abermals und verdampft langsam im Trockenraum. Nun wird die getrocknete Substanz zwei- oder dreimal mit siedendem rectificirten Aether behandelt. Was dieser nicht auflöst, ist das Digitalin.

Homolle zieht die Digitalis durch Verdrängung aus, fällt die erhaltene Flüssigkeit unmittelbar durch einen schwachen Ueberschuss von basisch essigsaurem Blei und wirft das Ganze auf ein Tuch zum Abtropfen. Zur filtrirten Flüssigkeit setzt er Auflösung von kohlensaurem Natron so viel als nöthig zur Fällung des Bleiüberschusses, hierauf fällt er die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak. Alsdann schlägt er das Digitalin nieder, indem er eine hinreichende Menge concentrirte Gerbsäurelösung zusetzt, und beendigt die Operation, wie oben angegeben wurde; er löst jedoch die Masse ein zweites Mal in starkem Alkohol, nachdem er sie mit etwas Wasser gewaschen, welches die anhängenden zerfliesslichen Salze beseitigt, ohne wesentlich vom Bitterstoff aufzulösen; erst nach einer neuen Trocknung unterwirft er es der Behandlung mit Aether. Diese Methode scheint ein reineres Product zu liefern.

Nach Buchner enthalten die Samen der Digitalis mehr Digitalin, als die übrigen Theile der Pflanze.

Homolle giebt vom Digitalin[1]) folgende Eigenschaften an: Es ist weiss, schwer krystallisirbar, ohne Geruch und bildet am häufig-

1) Nach Homolle u. Quevenne enthält das rohe Digitalin drei Substanzen: die *Digitaline*, das *Digitalin* und die *Digitalose*. Durch Behandlung mit einer

sten poröse, warzige Massen oder kleine Schuppen. Es ist so bitter, dass ein Centigramm hinreicht, zwei Liten Wasser eine ausgesprochene Bitterkeit zu ertheilen. Indessen entwickelt sich der Geschmack des festen Digitalin wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser langsam. Es bewirkt heftiges Niesen, wenn man es pulvert oder unvorsichtig umrührt, selbst in kleiner Menge. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, welches nur $^1/_{1000}$ beim Sieden auflöst; in Alkohol ist es leicht löslich; in Aether löst es sich gleichfalls. Die Auflösung wirkt nicht auf Reagenzpapier.

Nach Walz enthält das Digitalin $C_{20} H_{18} O_8$.

Der Wirkung der Wärme unterworfen, fängt es schon bei 180° an, sich zu färben, ohne aber zu schmelzen; über 200° zersetzt es sich vollkommen unter Aufblähung.

Die Säuren verbinden sich nicht mit dem Digitalin. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf mit schwarzbrauner Färbung; diese Farbe geht allmälig in Karmesin über; wenn man die Lösung in eine kleine Quantität Wasser giesst, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne grüne Farbe an. Concentrirte Salzsäure löst das Digitalin schnell mit gelber Farbe, welche allmälig dunkelgrün wird. Salpetersäure zersetzt es unter Entwicklung röthlicher Dämpfe. Essigsäure löst es, ohne sich zu färben.

Neutrales und basisches essigsaures Blei, salpetersaures Silber und Quecksilberoxydul und essigsaures Kupfer fällen die wässrige Lösung des Digitalin nicht. Gerbsäure dagegen trübt sie und giebt nach einiger Zeit einen Niederschlag.

Das Digitalin übt eine mächtige Wirkung auf den thierischen Organismus; selbst in sehr kleiner Gabe bewirkt es Vergiftungszufälle.

§ 2300. Das *Elaterin*[1]) findet sich im Elaterium, dem Extract aus der Frucht der *Springgurke* (*Momordica Elaterium*, L.).

Mischung von Aether und etwas Alkohol, lösen diese beide letzteren auf, während die Auflösung abgedampft und wieder in Alkohol von 60 Proc. aufgenommen, an letzteren blos Digitalin abgiebt. Walz unterscheidet im rohen Digitalin (dargestellt mit basisch essigsaurem Blei und Gerbsäure) das *Digitalin*, *Digitalicrin* u. *Digitalosin*. Wir wollen die sehr mangelhaften Beobachtungen nicht anführen, auf die sich die erwähnten Benennungen stützen.

1) Zwenger, Ann. der Chem. u. Pharm. XLIII. 359.

Um es zu isoliren, behandelt man das Elaterium mit siedendem absolutem Alkohol, bis er sich nicht mehr färbt, und dampft die Flüssigkeit auf die Hälfte ihres Volums ab. Setzt man Wasser zum Rückstand, so fällt es das Elaterin als grünliches Pulver; man reinigt es durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren mit siedendem absolutem Alkohol.

Das Elaterin krystallisirt in farblosen, glänzenden, hexagonalen Tafeln, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol; die Lösung ist gegen Pflanzenfarben indifferent. Es schmilzt bei 200° zur gelben, beim Erkalten amorphen Masse; bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Entwicklung scharfer Dämpfe.

Es enthält:

	Zwenger.	
Kohlenstoff	69,49	69,23
Wasserstoff	8,23	8,21
Sauerstoff	,,	,,

Zwenger drückt diese Zahlen durch die Formel $C_{60} H_{25} O_{18}$ aus, welcher die Controle fehlt.

Säuren und verdünnte Alkalien lösen das Elaterin nicht auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe; Wasser fällt daraus eine braune Substanz. Rauchende Salpetersäure löst das Elaterin leicht; Wasser fällt es daraus unverändert. Salzsäure löst das Elaterin nicht auf.

Die Niederschläge, welche die alkoholische Auflösung des Elaterin mit salpetersaurem Silber oder essigsaurem Blei liefert, bestehen blos aus freiem Elaterin.

Innerlich genommen bewirkt das Elaterin heftiges Erbrechen und Durchfall.

§ 2301. Das *Ergotin* [1]) bildet nach Wiggers den wirksamen Bestandtheil des Mutterkorns.

Man erhält es, wenn man gepulvertes Mutterkorn mit Aether auszieht, um die Fett- oder Wachssubstanzen zu beseitigen, den

---

1) Wiggers, Ann. der Chem. u. Pharm. I. 171. — Ueber die giftigen Wirkungen des Mutterkorns vgl. m. den Bericht von Bussy, Pelletier, Dubail, Fremy Vater u. F. Boudet, Journ. de Pharm. [3] I. 174.

Rückstand mit siedendem Alkohol behandelt, durch Abdampfen concentrirt und den Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, welches das Ergotin fällt.

Es bildet ein rothbraunes Pulver von bitterscharfem Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Es ist unlöslich in den verdünnten Mineralsäuren, concentrirte Essigsäure löst es auf; die Auflösung wird durch Wasser gefällt. Es löst sich gleichfalls in Aetzkali; Säuren fällen die Lösung. Es ist unschmelzbar und brennt bei Zutritt der Luft unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches.

In der Wärme zersetzt die Salpetersäure das Ergotin, indem es sich gelb färbt. Schwefelsäure löst es mit braunrother Farbe; Wasser fällt aus der Lösung grauliche Flocken.

Das Ergotin ist giftig; es wirkt langsam, aber seine Wirkung ist tödtlich.

§ 2302. Das *Aesculin* oder *Polychrum* [1]) kommt vor in der Rinde der Rosskastanie (*Aesculus Hippocastanum, L.*) und wahrscheinlich auch aus dem Griesholz (*Lignum nephriticum*) und in der Erlenrinde. Um es darzustellen, erschöpft man die Kastanienrinde mit Wasser und fällt den Auszug mit essigsaurem Blei; man leitet Schwefelwasserstoff in die filtrirte Flüssigkeit, um den Bleiüberschuss zu entfernen, und verdampft zur Syrupconsistenz. Das Aesculin krystallisirt nach einigen Tagen; man wäscht es mit kaltem Wasser und krystallisirt es zuerst aus schwachem kochendem Alkohol (von 40 Proc.) und dann aus kochendem Wasser.

Das Aesculin erscheint in kleinen farb- und geruchlosen Nadeln von bitterem Geschmack und schwach saurer Reaction. Wenig löslich in kaltem Wasser, löst es sich leicht in kochendem; die Lösung gesteht beim Erkalten. 1 Th. Aesculin löst sich in 24 Th. siedendem Alkohol und fällt beim Erkalten pulverig nieder. Absoluter Aether löst sehr wenig davon (Trommsdorff).

Die wässrige Lösung des Aesculin ist ausgezeichnet durch seinen schillernden Reflex: sie ist farblos im durchgehenden und blau im

---

1) Minor, Archiv d. Pharm. v. Brandes XXXVIII. 130. — Kalkbrunner, Repert. d. Pharm. v. Buchner XLIV. 211; u. Ann. der Chem. u. Pharm. VIII. 201. — J. B. Trommsdorff, Ann. der Chem. u. Pharm. XIV. 189. — L. E. Jonas, ebenda XV. 266. — Rochleder u. Schwarz, ebenda LXXXVII. 186; LXXXVIII. 356. — C. Zwenger, ebenda XC. 63.

reflectirten Licht. Diese Erscheinung zeigt sich noch in einer Lösung von einem Theil Aesculin in $1\frac{1}{2}$ Million Theilen Wasser. Säuren zerstören dies Schillern der wässerigen Auflösung; Alkalien dagegen färben sie gelb und erhöhen den Dichroismus (Trommsdorff).

Bei 100° getrocknet[1]), scheint das Aesculin $C_{42}H_{24}O_{26}$ zu enthalten.

	H. Trommsdorff.			*Rochleder u. Schwarz.*		
Kohlenstoff	51,74	51,54	51,75	51,96	52,01	51,79
Wasserstoff	5,05	4,99	4,88	5,39	5,27	5,04
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,

Zwenger.				Berechnet.
49,42	49,44	49,49	51,98	52,07
5,11	5,04	5,22	4,63	4,96
,,	,,	,,	,,	42,97
				100,00.

Das Aesculin schmilzt bei 160° (unter Verlust von Wasser, Zwenger), es entsteht dabei eine durchscheinende Masse, die beim Erkalten zur amorphen Substanz gesteht. Bei stärkerer Hitze zersetzt es sich unter Aufblähung. Wenn man es bei Luftzutritt verbrennt, verbreitet es einen Geruch wie Zucker. Bei trockner Destillation liefert es unter andern Producten eine kleine Menge gefärbter Krystalle von Aesculetin.

Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure verwandeln das Aesculin beim Kochen in Aesculetin und Glucose

$$\underset{\text{Aesculin}}{C_{42}H_{24}O_{26}} + 6\,HO = \underset{\text{Aesculetin}}{C_{18}H_{6}O_{8}} + \underset{\text{Glucose.}}{2\,C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Es erleidet dieselbe Zersetzung unter dem Einfluss des (aus süssen Mandeln gezogenen) Emulsin. Rochleder und Schwarz erhielten in einem Versuche aus dem so umgewandelten Aesculin 70,7 Proc. bei 100° getrockneter Glucose (nach obiger Gleichung hätte man 74,4 Proc. erhalten sollen).

Chlor röthet die Auflösung des Aesculin und zersetzt es.

Wenn man die Auflösung eines Kupfersalzes in Kalilösung mit Aesculin lange kocht, so erhält man einen Niederschlag von Kupferoxydul (Zwenger).

---

1) Die Analyse b von Zwenger wurde mit geschmolzenem Aesculin vorgenommen. Zwenger drückt das bei 100° getrocknete Aesculin durch die Formel $C_{78}H_{41}O_{47} + 5$ Aq. aus und glaubt, dass die 5 Atome Wasser beim Schmelzen entweichen.

Die Auflösung des Aesculin giebt mit basisch essigsaurem Blei einen gelblichen Niederschlag, der sich durch Waschen zum Theil zersetzt. Die andern Metallsalze werden nicht gefällt.

§ 2303. Das *Aesculetin*[1]) entsteht aus der Zersetzung des Aesculin unter dem Einfluss der Säuren oder des Emulsin.

Rochleder und Schwarz stellen es auf folgende Weise dar: man bringt Aesculin in soviel Wasser, als es beim Sieden zum Kochen erfordert, setzt zur Mischung den achten Theil seines Volums Schwefelsäuremonohydrat und erhitzt im Wasserbad. Das Aesculin löst sich auf, die Flüssigkeit wird gelb und nach einiger Zeit sieht man an den Wänden der Schale sich kleine Nadeln absetzen, deren Menge allmälig zunimmt. Hat sich die Flüssigkeit so weit concentrirt, dass sie anfängt, sich am Rande durch die weitere Einwirkung der Schwefelsäure zu schwärzen, so stellt man das Erhitzen ein und überlässt die Flüssigkeit 24 Stunden der Ruhe. Man sammelt dann auf einem Filter den krystallinischen Absatz von Aesculetin. (Handelt es sich darum, die Glucose der filtrirten Flüssigkeit auszuziehen, so behandelt man sie mit kohlensaurem Blei, filtrirt, erhitzt die vom schwefelsauren Blei getrennte und mit Thierkohle versetzte Flüssigkeit zum Kochen, filtrirt neuerdings und dampft im Wasserbad ab; der zurückbleibende Syrup gesteht in ungefähr 14 Tagen.) Um die Krystalle des Aesculetin zu reinigen, löst man sie in siedendem Wasser und entfärbt mit Thierkohle.

Zwenger gewinnt das Aesculetin, indem er das Aesculin in warmer, ziemlich concentrirter Salzsäure auflöst und die Flüssigkeit einige Zeit im Kochen erhält. Die Flüssigkeit gesteht dann beim Erkalten zu einem kaum gefärbten krystallinischen Brei. Man fügt Wasser zu, wäscht die Krystalle, löst sie in heissem Alkohol und fällt die Auflösung durch essigsaures Blei. Man wäscht den Niederschlag von Aesculetinblei wohl aus und leitet Schwefelwasserstoff dazu, während es sich in siedendem Wasser befindet; die kochend filtrirte Flüssigkeit setzt farblose Krystalle von Aesculetin ab.

Wenn man eine kalt gesättigte Auflösung von Aesculin an einem mässig warmen Orte (bei 26 oder 30°) mit einer Auflösung von Emulsin (aus süssen Mandeln) stehen lässt, so trübt sich die Mischung allmälig, verliert ihre Bitterkeit und Aesculetin setzt sich ab.

---

1) Rochleder u. Schwarz (1853), a. a. O. — Zwenger a. a. O.

Das Aesculetin krystallisirt in kleinen Nadeln oder Blättchen, sehr ähnlich der Benzoësäure, von bitterem, etwas scharfem Geschmack und ohne saure Reaction. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht aber in siedendem, und scheidet sich fast vollständig beim Erkalten ab. Es ist fast unlöslich in Aether.

Die wässrige Lösung des Aesculetin ist dichroisch wie die des Aesculin, aber weit weniger; die Auflösung, welche man beim Sieden erhält, ist gelblich in durchgehendem und bläulich in reflectirtem Licht; der Dichroismus wird durch Zusatz einer schwachen Lösung von kohlensaurem Ammoniak sehr erhöht (Zwenger).

Bei 100° getrocknet scheint das Aesculetin zu enthalten $C_{18}H_6O_8$.

	Rochleder u. Schwarz.			*Zwenger* [1].		Berechnet.
Kohlenstoff	60,75	60,78	60,51	60,65	60,76	60,67
Wasserstoff	3,51	3,47	3,62	3,53	3,44	3,37
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	35,96
						100,00.

Das Aesculetin verliert durch Trocknen bei 100° Wasser (6,64 —6,77 Proc. Zwenger), indem es sich gelb färbt; es schmilzt erst bei einer Temperatur über 270°; bei der Destillation wird es zum grossen Theil zerstört.

Concentrirte Salzsäure löst es ohne Veränderung; concentrirte Schwefelsäure zersetzt es in der Wärme. Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Oxalsäure.

Die fixen Alkalien lösen das Aesculetin auf; die Auflösungen sind goldgelb; sie entfärben sich auf Zusatz einer Säure unter Fällung von Aesculetin. Die alkalischen Erden und die kohlensauren Alkalien färben dasselbe gleichfalls gelb. Wenn man es in einer kleinen Quantität siedenden Ammoniaks auflöst, erhält man beim Erkalten glänzende citrongelbe Blättchen (äsculetinsaures Ammoniak); aber der Luft ausgesetzt, verlieren diese Krystalle sämmtliches Ammoniak und entfärben sich.

Die Auflösung eines Kupfersalzes in Kali mit Aesculetin fällt beim Sieden Kupferoxydul.

Eisenoxydsalze färben das Aesculetin dunkelgrün. Man bemerkt diese Färbung selbst dann, wenn man eine Auflösung von

1) Zwenger drückt das Aesculetin durch die Formel $C_{64}H_{22}O_{28}$ aus.

Aesculetin durch Papier filtrirt, welches Spuren von Eisenoxyd enthält. Die grüne Färbung verschwindet auf Zusatz von Säure. Die Eisenoxydulsalze zeigen die Erscheinung nicht.

In der Wärme wird salpetersaures Silber von Aesculetin schnell reducirt.

Das *äsculetinsaure Blei* ist ein hellgelber, stark gallertartiger Niederschlag, der auf Zusatz von essigsaurem Blei zu einer Aesculetinlösung entsteht. Wenn man mit alkoholischen Lösungen arbeitet, so ist der Niederschlag weniger gallertartig. Frisch gebildet, löst er sich in kleiner Menge mit gelber Farbe in Wasser und scheidet sich in der Ruhe wieder ab. Bei 100° getrocknet enthält es:

	Rochleder u. Schwarz.	*Zwenger.*		$C_{16} H_4 Pb_2 O_8$.
Kohlenstoff	28,71	28,41	28,36	28,12
Wasserstoff	1,19	1,18	1,26	1,04
Bleioxyd	57,66	57,66	57,42	58,33.

In einem andern Niederschlag, mit siedenden Flüssigkeiten dargestellt und bei 200° getrocknet, fanden Rochleder und Schwarz: Kohlenstoff 27,95; Wasserstoff 2,17, Bleioxyd 49,34 Proc.

§ 2304. Das *Glycyrrhizin*[1]. — Die *Süssholzwurzel* (*Glycyrrhiza glabra* und *G. echinata*) enthält einen Zuckerstoff (in Verbindung mit Kalk und Ammoniak, Lade), welchen man auf folgende Weise auszieht: Man erschöpft die Wurzel mit kaltem Wasser und concentrirt den Auszug durch Abdampfen; man beseitigt die abgeschiedenen Stoffe durch Filtration und fällt die filtrirte Flüssigkeit durch eine verdünnte Säure. Es entsteht so ein flockiger Niederschlag, den man einige Zeit in der Flüssigkeit lässt; er ballt sich dann zusammen und bildet eine pechartige, gefärbte Masse. Man giesst die darüberstehende Flüssigkeit ab, knetet die Masse dann zuerst mit angesäuertem und dann mit reinem Wasser durch, um alle anorganischen Substanzen zu entfernen, trocknet hierauf im Wasserbad, pulvert und behandelt sie wiederholt mit absolutem Alkohol und dampft die alkoholische Flüssigkeit bei gelinder Wärme ab.

---

1) Pfaff, System der Arzneimittellehre I. 187. — Robiquet, Ann. de Chim. LXXII. 143. — Berzelius, Poggend. Ann. X. 243. — A. Vogel, Journ. f. prakt. Chem. XXVIII. 1. Im Auszug: Ann. der Chem. u. Pharm. XLVIII. 347. — F. Lade, Ann. der Chem. u. Pharm. LIX. 224.

Robiquet bedient sich der Essigsäure zur Fällung des Glycyrrhizin.

Wenn man Schwefelsäure dazu nimmt, ist es unerlässlich, dieselbe vollständig durch Waschen wieder zu entfernen, bevor man das Glycyrrhizin trocknet, denn es verändert sich in Berührung mit Schwefelsäure bei höherer Temperatur.

Das durch Verdunsten seiner alkoholischen Lösung erhaltene Glycyrrhizin erscheint als braune, durchscheinende, glänzende Masse von widerlich süssem, etwas bitterem Geschmack, ist wenig löslich in kaltem, zumal angesäuertem Wasser, löst sich leichter in kochendem Wasser unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches; die kochend erhaltenen Auflösungen gestehen beim Erkalten zur Gallerte. Es ist in absolutem Alkohol leicht auflöslich, wenig in Aether. Seine Auflösung röthet Lackmus stark.

Bei 100° getrocknet enthält es:

	Vogel.			*Lade.*			$C_{16}H_{12}O_6$	$C_{36}H_{24}O_{14}$
Kohlenstoff	62,80	62,32	62,45	61,26	61,10	60,61	61,5	61,4
Wasserstoff	7,62	7,64	7,67	7,31	7,39	7,09	7,6	6,8
Sauerstoff	„	„	„	„	„	„	30,9	31,8
							100,0	100,0.

Vogel nimmt die Formel $C_{16}H_{12}O_6$, Lade $C_{36}H_{24}O_{14}$ an.

Die Alkalien lösen das Glycyrrhizin leicht, indem sie es stärker färben, die alkalischen Auflösungen werden durch Säuren gefällt; die Niederschläge lösen sich zum Theil in einem Ueberschuss der Säure.

Salpetersäure verwandelt das Glycyrrhizin in eine gelbe, sehr bittere, in Wasser wenig, wohl aber in Alkohol und Aether lösliche Substanz. (Nach Lade enthält dieselbe $C_{36}H_{23}O_{17}$. Analyse: Kohlenstoff 57,40—56,98, Wasserstoff 6,00—6,09 Proc.)

Die Fermente wirken auf Glycyrrhizin nicht.

Die *Verbindung des Glycyrrhizin mit Blei* bildet einen gelben Niederschlag, den man beim Versetzen einer Glycyrrhizinlösung mit essigsaurem Blei erhält. Er scheint keine constante Zusammensetzung zu haben (gefundenes Bleioxyd 39,8 bis 24,6 Proc.)

§ 2305. Das *Helenin*, auch Alant-Campher oder -Oel genannt[1]), $C_{42}H_{28}O_6$, schon von Geoffroy d. j. beobachtet, findet sich

1) Geoffroy, Traité de matière médic. VI. 247. — Dumas, L'institut,

fertig gebildet in der Alantwurzel (Inula Helenium) und scheint den wirksamen Bestandtheil derselben zu bilden.

Man erhält es, indem man die frische oder getrocknete Wurzel mit Alkohol von 80 Proc. kocht und der kochend filtrirten Flüssigkeit ihr 3 bis 4faches Volum kaltes Wasser zusetzt; die Flüssigkeit trübt sich dabei schwach und nach 24 Stunden findet man darin lange Nadeln von Helenin. Die Mutterlauge enthält nur noch sehr wenig davon (W. Delffs).

Das Helenin krystallisirt in vierseitigen, vollkommen weissen Prismen von äusserst schwachem Geruch und Geschmack, ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Aether und Alkohol, schmilzt bei 72° und kocht zwischen 275 und 280°, sich mehr oder weniger verändernd.

Wenn man das Helenin bei gelinder Wärme schmilzt, so krystallisirt es beim Erkalten wieder in Masse, wenn man aber die Erhitzung einige Minuten unterhält, so zeigt die Masse nach dem Erstarren kein krystallinisches Gefüge mehr und gleicht dann dem Colophonium.

Das Helenin scheint $C_{42} H_{28} O_8$ zu enthalten.

	Gerhardt.					Berechnet.
Kohlenstoff	76,4	76,4	76,2	76,8	76,5	76,8
Wasserstoff	8,5	8,5	8,8	8,7	8,8	8,5
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	14,7
						100,0.

Die wässrigen oder alkoholischen Lösungen der Alkalien verändern das Helenin nicht, allein beim Erhitzen mit Kalikalk tritt bei 250° eine reichliche Wasserstoffentwicklung ein; löst man hierauf den Rückstand in Wasser und setzt Salzsäure zu, so werden reichlich gelbliche, stark zusammenklebende Flocken gefällt, welche sich an die Wand des Glases anhängen. Diese Flocken bilden ein Harz, welches noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Concentrirte Schwefelsäure löst es kalt mit blutrother Farbe, schwärzt sich mit der Zeit und es entsteht eine gewisse Menge einer gepaarten Säure. Gasförmige Chlorwasserstoffsäure wird davon in grosser Menge absorbirt.

No. 94, Jahrg. 1835. — Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. LXXII. 163; ebenda [3] XII. 188.

Concentrirte Salpetersäure löst es in der Kälte und bildet damit eine rothe harzartige Substanz (Nitrohelenin). Wasserfreie Phosphorsäure verwandelt es in einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff (*Helenen*).

Gasförmiges Chlor wirkt in der Kälte nicht darauf. Wenn man aber das Helenin während des Zuleitens von Chlor erwärmt, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, die Substanz, anfangs flüssig, verdickt sich allmälig und liefert endlich ein harzähnliches Product. Dieses hat bei der Analyse ergeben: Kohlenstoff 52,4—52,6; Wasserstoff 5,6—5,8; Chlor 30,2. Die Formel $C_{42} H_{24} Cl_4 O_6$ nähert sich diesen Zahlen; allein bei einer andern Darstellungsweise sind die Resultate abweichend. Das Product lässt sich übrigens nicht in regelmässiger Form darstellen. Wenn man es über rothglühenden Kalk leitet, so erhält man Naphthalin während viel Kohle zurückbleibt.

§ 2306. Das *Helenen*[1]) ist ein Kohlenwasserstoff, welcher durch die Zersetzung des Helenin entsteht. Ueber wasserfreie Phosphorsäure destillirt, liefert es ein Oel und der Rückstand verwandelt sich in eine schwarze pechartige Masse.

Rectificirt ist dieses Oel gelblich, leichter als Wasser, von schwachem Geruch, welcher an den des Aceton erinnert. Es kocht zwischen 285 und 295°.

Es enthält:

	Gerhardt.				Berechnet.	
					$C_{38} H_{26}$	$C_{36} H_{24}$
Kohlenstoff	89,5	89,0	89,8	89,0	89,8	90,0
Wasserstoff	10,3	10,4	10,1	10,1	10,2	10,0
					100,0	100,0.

Wenn man die Formel $C_{38} H_{26}$ für diesen Kohlenwasserstoff annimmt, so würde seine Bildung nach folgender Gleichung stattfinden:

$$C_{42} H_{28} O_6 - 2 C_2 O_2 + 2 HO + C_{38} H_{26}.$$

Allein es ist die Entwicklung von Kohlenoxydgas nachzuweisen.

In der Kälte wirkt rauchende Schwefelsäure nicht auf das Helenen; wenn man dagegen das Gemenge schwach erhitzt, so entsteht eine gleichartige braunrothe Flüssigkeit. Mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, liefert die Flüssigkeit ein gepaartes

1) Gerhardt (1839) a. a. O.

Salz (*schwefelkelenensauren Baryt*); es ist sehr bitter, sehr leicht löslich in Wasser und lässt sich nicht krystallisiren. (Analyse: Wasserstoff 5,9; Baryum 17,8—17,7.)

§ 2307. *Hämatin*[1], $C_{32}H_{14}O_{12} + 2$ Aq. u. 6 Aq. — Das *Campecheholz* (*Haematoxylon Campechianum*) enthält eine krystallisirbare Substanz, welche von Chevreul *Hämatin*, von mehreren Autoren aber Hämatoxylin genannt wurde, um es nicht zu verwechseln mit dem rothen Farbstoffe des Blutes.

In reinem Zustand ist das Hämatin nicht roth, es verwandelt sich erst unter dem Einflusse der Alkalien und des Sauerstoffs.

Zur Darstellung des Hämatin pulvert man das Campecheholzextract, wie es im Handel vorkommt, mengt es mit vielem Quarzsand, um das Zusammenballen der Masse zu verhüten, und lässt es einige Tage mit dem 5 oder 6fachen Volum Aether stehen, indem man es von Zeit zu Zeit schüttelt. Der Aether sättigt sich mit Hämatin, sowie mit einigen andern Substanzen, und färbt sich bräunlich gelb. Man decanthirt die Auflösung, destillirt den Aether ab, bis die Flüssigkeit Syrupconsistenz hat, versetzt den Rückstand mit Wasser und lässt es in einem leicht bedeckten Gefäss stehen. Ohne Zusatz von Wasser würde die Flüssigkeit zur gummiartigen Masse eintrocknen, hat man aber hinlänglich Wasser zugesetzt, so krystallisirt das Hämatin nach einigen Tagen. Man wäscht die Krystalle mit kaltem Wasser und befreit sie von der Mutterlauge durch Pressen zwischen Filtrirpapier. Die Mutterlauge nebst dem Waschwasser liefert bei freiwilligem Verdunsten eine neue Portion Krystalle. 1 Kil. Campecheholz auf mehreremal mit 5 Kil. Aether behandelt, liefert 100 bis 120 Gramm Hämatin.

Die Farbe der Hämatinkrystalle wechselt nach ihrer Grösse von Strohgelb bis Honiggelb ohne Beimengung von Roth; als Pulver ist es farblos oder gelblich. Die Krystalle sind durchsichtig, gewöhnlich sehr glänzend und oft ziemlich lang.

Sie gehören zum Tetragonalsystem[2]. Gewöhnliche Combination

---

1) Chevreul, Ann. de Chim. LXXX. 128. — Golfier-Besseyre, Ann. de Chim. et de Phys. LXX. 272 — O. L. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. XXVI. 193; übers. in Revue scientif. X. 340. — Leblanc, Traité de Chim. von Dumas VIII. 102. —

2) H. Kopp, Einleit. in die Krystall. S. 164. Man vgl. auch E. Wolff in der Abhandlung von Erdmann. — Teschemacher, Pogg. Ann. XII 526.

∞ P ∞ . P mit untergeordneter P ∞. Länge der Hauptaxe = ungefähr 0,63. Winkel der Scheitelkanten des primitiven Octaëders P = 124°.

Der Geschmack des reinen Hämatin ist sehr süss, wie der der Süssholzwurzel, sehr anhaltend, ohne Adstringenz und Bitterkeit.

Die eben beschriebenen Krystalle enthalten 15,1 Proc. = 6 At. Wasser, welches sie beim Trocknen im Vacuum verlieren. Wenn man eine siedend gesättigte Hämatinlösung in einer verstopften Flasche erkalten lässt, so setzt es sich nach Verlauf ziemlich langer Zeit in körnigen, zu Krusten vereinigten, harten, nicht bestimmbaren Krystallen ab; diese enthalten 5,6 Proc. = 2 At. Krystallwasser.

Folgen die Analysen, welche die Zusammensetzung des Hämatin [1]) feststellen.

Getrocknetes Hämatin.

	Erdmann.					$C_{32}H_{14}O_{12}$
Kohlenstoff	63,19	63,62	63,72	63,66	63,17	63,5
Wasserstoff	4,65	4,70	4,69	4,68	4,70	4,6
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	31,9
						100,0.

Hämatin mit 6 Atomen Wasser.

	Erdmann.			Leblanc.	Berechnet
Kohlenstoff	53,78	,,	,,	,,	53,9
Wasserstoff	5,78	,,	,,	,,	5,6
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	40,5
					100,0
Krystallwasser	16,37	16,51	16,9	15,0	15,1.

Die ersten 11 bis 12 Proc. Wasser entwickeln sich leicht beim Trocknen im Wasserbad, während die letzten Antheile eine höhere Temperatur erfordern.

---

1) Erdmann nimmt nachstehende Formeln an:

Krystallisirtes Hämatin $C_{40}H_{17}O_{15} + 8$ Aq.

,, ,, $C_{40}H_{17}O_{15} + 3$ Aq.

Getrocknetes ,, $C_{40}H_{17}O_{15}$.

Hämatin mit 2 Atomen Wasser.

	Erdmann.			*Leblanc.*	Berechnet.
Kohlenstoff	59,67	59,78	59,70	60,0	60,0
Wasserstoff	5,07	4,97	5,02	4,9	5,0
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	35,0
					100,0
Krystallwasser	6,25	,,	,,	5,6	5,6.

Das Hämatin löst sich nur langsam und in kleiner Menge in kaltem Wasser. Luft oder Sauerstoff verändern diese Lösung nicht; aber Ammoniak genügt die geringste Spur in der Luft, um es gelblich roth zu färben; es entsteht dann hämateïnsaures Ammoniak.

$$\underset{\text{Hämatin}}{C_{32}H_{14}O_{12}} + O_2 + 2\,NH_3 = 2\,HO + \underset{\text{Hämateïn.}}{C_{32}H_{12}O_{12}},\ 2\,NH_3$$

Es ist sowohl in Aether, wie in Alkohol auflöslich; wenn die ätherische Auflösung wasserfrei ist, so bleibt das Hämatin nach Verdunstung des Lösungsmittels von gummiartiger Beschaffenheit zurück. Das Licht färbt ebenfalls die Auflösung gelb. Man kann das Hämatin entfärben, wenn man Schwefelwasserstoff in die Auflösung leitet.

Beim Erhitzen schmilzt das Hämatin in seinem Krystallwasser, bei höherer Temperatur verkohlt es sich vollständig.

Verdünnte Salz- und Schwefelsäure verändern es nicht wesentlich. Salpetersäure greift es schon in der Kälte unter heftigem Aufbrausen an und verwandelt es in Oxalsäure.

Chlor verwandelt es in eine braune, nicht krystallisirbare Substanz.

Barytwasser giebt mit der Lösung des Hämatin in luftfreiem Wasser einen im ersten Augenblick weissen oder blassblauen Niederschlag, der aber bald an der Luft dunkelblau und später rothbraun wird. Kali ertheilt der Hämatinlösung eine violette Färbung; so wie jedoch die Luft Zutritt erhält, wird die Farbe allmälig purpurroth, dann bräunlichgelb und endlich schmutzig braun. Alkoholische Auflösung von Hämatin giebt mit einer Auflösung von Kali in absolutem Alkohol dunkelblaue Flocken.

Neutrales und basisch essigsaures Blei giebt einen weissen Niederschlag, der sich an der Luft sehr rasch bläut. Salpetersaures

Silber wird fast augenblicklich davon reducirt, selbst bei niedriger Temperatur, Goldchlorid desgleichen.

Schwefelsaures und essigsaures Kupfer erzeugen Niederschläge, von anfangs schmutzig grünlich grauer Farbe, die aber bald in Dunkelblau mit Kupferglanz übergeht. In trocknem Zustand sind diese Niederschläge bronzefarbig mit metallischem Glanz.

Zinnchlorür giebt einen rosenrothen Niederschlag, der sich nicht verändert. Eisenalaun bewirkt nach einiger Zeit einen schwachen, schwärzlich violetten Niederschlag. Chlorbaryum färbt sich damit roth und giebt bald darauf einen Niederschlag von derselben Farbe.

Alaun bewirkt eine hellrothe Färbung, ohne aber einen Niederschlag zu bilden.

§ 2308. Das *Hämateïn* entsteht aus dem Hämatin unter dem Einfluss von Sauerstoff und Alkalien.

Wenn man das Hämatin unter eine Glocke bringt, worunter sich eine Schale mit Ammoniakflüssigkeit befindet, so nimmt es eine dunkelpurpurrothe Farbe an; aber die Umwandlung ist nicht vollständig. Es ist vortheilhafter, auf folgende Weise zu verfahren: Man befeuchtet eine Quantität von 20 Gramm Hämatin mit so viel Ammoniak, als zur Lösung hinreicht, und rührt anhaltend; so lange noch ein grosser Ueberschuss von Hämatin vorhanden ist, kann man ohne Nachtheil die Auflösung durch mässiges Erwärmen beschleunigen. Man überlässt das Ganze dem Zutritt der Luft unter zeitweiligem Ersatz des verdunsteten Ammoniaks; doch darf man es auch nicht in Uebermass zusetzen. Die Quantität desselben ist die entsprechende, wenn die Flüssigkeit Kirschfarbe annimmt, so dass sie in Wasser betrachtet schwarz erscheint.

Bald setzen sich körnige Krystalle von hämateïnsaurem Ammoniak ab; man scheidet sie rasch durch ein Filter ab und wäscht sie mit kaltem Wasser. Die Mutterlauge fällt man durch sehr wenig Essigsäure, um das Hämateïn daraus zu erhalten. Wenn man der Luft die Mutterlauge aussetzt, aus welcher sich das hämateïnsaure Ammoniak abgesetzt hat, so trocknet sie zuletzt zur schwarzgrünen Masse mit Metallglanz ein, die gleichfalls nur Hämateïn ist, welches alles Ammoniak verloren hat.

Erdmann[1]) hat nachstehende Resultate bei der Analyse des Hämateïn erhalten:

	Erdmann.				$C_{32}H_{12}O_{12}$
Kohlenstoff	62,80	62,93	62,23	62,68	64,0
Wasserstoff	4,14	4,18	4,18	4,15	4,0
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	32,0
					100,0.

Man. kann von diesen Zahlen die Formel $C_{32}H_{12}O_{12}$ ableiten, welche die Zusammensetzung des Hämatin darstellt minus 2 Atome Wasserstoff.

Das Hämateïn löst sich nur langsam in kaltem Wasser, besser in siedendem. Wenn man eine kochend bereitete Auflösung rasch abdampft, bedeckt sie sich mit grünen glänzenden Blättchen, welche beim Umrühren untersinken und allmälig durch neue ersetzt werden. Bisweilen gesteht sie zur gallertartigen Masse, welche perlmutterglänzende Blätter liefert, wenn man sie in Wasser zertheilt. Alkohol löst es gleichfalls auf, Aether aber sehr wenig.

In der Hitze verkohlt es.

Kali löst es mit blauer Farbe, welche sich an der Luft bräunt. Ammoniak mit schön purpurrother Farbe, die gleichfalls braun wird an der Luft. Die Mineralsäuren lösen es auch mit rothbrauner Farbe auf; Essigsäure löst es weniger leicht.

Schwefelwasserstoffgas entfärbt das Hämateïn, aber es verwandelt es nicht in Hämatin.

Das *hämateïnsaure Ammoniak* erscheint dem freien Auge als schwarz violettes Pulver, unter dem Mikroskop erscheinen die Körner als violette durchsichtige vierseitige Prismen.

Erdmann fand im hämateïnsauren Ammoniak:

	Gefunden.			$C_{32}H_{12}O_{12}, 2NH_3$
Kohlenstoff	56,15	56,51	56,12	57,5
Wasserstoff	5,29	5,22	5,02	5,4
Stickstoff	6,72	,,	,,	8,3.

Es löst sich in Wasser leicht mit intensiv purpurrother Farbe; mit Alkohol bildet es eine rothbraune Auflösung, welche auf Zusatz von Wasser purpurroth wird.

---

1) Derselbe nimmt die Formel $C_{40}H_{16}O_{16}$ an.

Auf 100° erhitzt, verliert es Wasser und Ammoniak; man kann es daher nur bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure trocknen und selbst in diesem Fall zersetzt es sich bisweilen. Im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, verliert die Auflösung alles Ammoniak und lässt lediglich Hämateïn zurück.

Das hämateïnsaure Ammoniak giebt gefärbte Niederschläge mit den meisten Metallsalzen: mit essigsaurem Blei einen dunkelblauen, mit Chlorbaryum einen purpurrothen Niederschlag, der an der Luft bald schmutzig braun wird; mit salpetersaurem Silber eine metallische Reduction, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen violettblauen, mit Zinnchlorür einen violetten, mit Eisenalaun einen schwarzen Niederschlag. Auf Quecksilberchlorid wirkt es nicht.

Kali löst das hämateïnsaure Ammoniak unter Austreibung von Ammoniak aus.

Wenn man es mit neutralem essigsaurem Blei versetzt, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag und die Flüssigkeit wird sauer. Wenn man den Niederschlag lange bei Luftzutritt wäscht, so verändert es sich zuletzt.

§ 2309. Das *Hesperidin* [1]) wurde von Lebreton in den unreifen Pomeranzen, so wie in dem weissen schwammigen Theil der Pomeranzen- und Citronenschalen gefunden. Man trennt den schwammigen Theil der reifen oder grünen Pomeranzen von der äussern Schale und dem innern Theil, erschöpft ihn dann mit siedendem Wasser, sättigt den Auszug mit Kalkwasser, dampft zur Trockne ab, erschöpft den Rückstand mit Alkohol und dampft die filtrirte Flüssigkeit ab. Hierauf behandelt man den erhaltenen Rückstand in der Kälte mit seinem 20fachen Gewicht destillirtes Wasser oder Essig und überlässt das Gemenge acht Tage lang der Ruhe. Das Hesperidin setzt sich ab, man reinigt es durch Krystallisiren mit Alkohol.

Es bildet weisse, seidenglänzende, büschelförmig oder kuglig gruppirte, farb- und gesckmacklose Nadeln, welche bei gelinder Wärme zur harzähnlichen Masse schmelzen, welche durch Reiben elektrisch wird; bei höherer Temperatur zersetzt es sich, ohne Am-

---

1) Lebreton (1828), Journ. de Pharm. XIV. 377. — Widemann, Repert. der Pharm. von Buchner XXXII. 207. — Jonas, Arch. der Pharm. XXVII. 186.

moniak zu entwickeln, und verbrennt mit Flamme unter Verbreitung eines aromatischen Geruches. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber in 60 Theilen kochendem Wasser, ist leicht löslich in kochendem Alkohol und unlöslich in Aether. Die Auflösungen wirken nicht auf Pflanzenfarben. Concentrirte Essigsäure löst es gleichfalls in der Wärme. Die fetten und flüchtigen Oele lösen es weder warm noch kalt.

Es zersetzt sich bei fortgesetztem Kochen mit Wasser und schwimmt dann darauf als eine wachsähnliche Masse.

Aetzende Alkalien lösen es leicht. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit Orangefarbe, die allmälig in Roth übergeht. Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Oxalsäure und eine bittere Substanz.

Essigsaures Blei fällt die alkoholische Lösung nicht, schwefelsaures Eisenoxyd dagegen fällt es braunroth.

Widemann hat unter dem Namen Hesperidin eine Substanz beschrieben, welche sich von Lebreton's Hesperidin durch einige Eigenschaften, namentlich seine Unlöslichkeit in Alkohol unterscheidet.

§ 2310ª. *Idrialin*[1]). — Unter den Erzen in der Quecksilbermine von Idria findet sich eines, der *Idrialit*, von dem Ansehen der Steinkohle und von bräunlicher Farbe, welches beim Erhitzen eine Masse krystallinischer Blättchen liefert; diese sind die Substanz, welche Dumas mit dem Namen Idrialin bezeichnet hat.

Um es zu erhalten, ist ganz besondere Vorsicht nothwendig, denn es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Dumas verfährt folgendermassen: Man bringt das zerkleinerte Erz in eine tubulirte Retorte, deren Hals fast senkrecht steht und in eine lange, enge Probirröhre eintaucht, und leitet einen Strom Kohlensäure in die Retorte. Man erhitzt letztere allmälig, das Erz kommt ins Schmelzen, kocht, und liefert anfangs Quecksilberdämpfe und bald reichlich Idrialin. Setzt man die Operation bis zum Schmelzen der Retorte fort, so entwickelt sich dieses fort bis zum Ende, ohne dass die geringste Spur Wasser, Bitumen oder Oel sich entwickelt. Um das Idrialin

1) Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. L. 193. — Laurent, ebenda LXVI. 143. — Schrötter, Ann. der Chem. u. Pharm. XII. 326. — Bödeker, ebenda LII. 100.

vom Quecksilber zu trennen, welches darin vertheilt ist, löst man es in sehr reinem kochendem Terpentinöl auf. Beim Erkalten scheidet sich das Idrialin so schnell ab, dass die Flüssigkeit fast augenblicklich zur festen Masse gesteht. Es kann durch das Filter und dann durch Auspressen zwischen Filtrirpapier isolirt werden.

Man kann auch das Idrialin aus dem Erz von Idria erhalten, wenn man dasselbe mit Stein- oder Terpentinöl kocht; dieses Verfahren verdient vielleicht den Vorzug vor der Destillation, da die Hitze stets eine ziemlich bedeutende Menge der Substanz zerstört.

Das Idrialin bildet farblose Blättchen, schmelzbar bei so hoher Temperatur, dass man es nicht lange schmelzen darf, ohne es zu verändern. Wenn man es destillirt, verflüchtigt es sich zum Theil, aber man verliert $^{9}/_{10}$ davon, selbst wenn man im Vacuum oder in einem Strom Kohlensäure arbeitet. Es ist unlöslich in Wasser, selbst in kochendem; es ist kaum löslich in siedendem Alkohol oder Aether. Kochendes Terpentinöl ist sein bestes Lösungsmittel (Dumas).

Es enthält:

	Dumas[1].	*Laurent*[2].	*Bödeker*[3]. a	b	c	d	$C_{84} H_{28} O_2$ (?)
Kohlenstoff	91,8	91,7	91,7	91,5	92,0	91,6	91,97
Wasserstoff	5,1	5,3	5,4	5,3	5,3	5,3	5,11
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	2,92
							100,00.

Dumas u. Laurent betrachten das Idrialin als einen Kohlenwasserstoff, zusammengesetzt nach der Formel $C_{30} H_{10}$ (wie das Chrysen); allein zur Zeit, wo die genannten Chemiker ihre Analysen

1) Dumas giebt 94,9 Proc. Kohlenstoff an; er sagt, er habe Kohlensäure und Wasser in dem Verhältnisse von 0,594 zu 0,080 erhalten; die Menge der angewendeten Substanz ist nicht angegeben. Ich habe den Kohlenstoff nach dem neuen Atomgewicht umgerechnet.

2) Laurent giebt 93,6 Kohlenstoff an, den ich gleichfalls berichtigte.

3) a. Idrialin, erhalten durch Sublimation des Idrianer Erzes in Kohlensäure; b. dasselbe Product, umkrystallisirt in Aceton; c. dasselbe, umkrystallisirt zuerst in einer Mischung von Alkohol und Terpentinöl, dann in kochendem Alkohol; d. Idrialin mit kochendem Terpentinöl aus dem Erz gezogen und mit Alkohol umkrystallisirt.

machten, berechnete man sie noch mit dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs, das bekanntlich zu hoch ist. Nimmt man das neue Atomgewicht, so geben dieselben Analysen Zahlen, welche sich den neueren Resultaten von Bödeker sehr nähern, wonach das Idrialin Sauerstoff enthält. Letztrer hat die Formel $C_{80}\ H_{28}\ O_2$ in Vorschlag gebracht, allein es fehlt ihr die Controle.

Wenn man das Idrialin mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so löst es sich mit schön blauer Farbe auf, ähnlich der der Indigblauschwefelsäure. Wird die Auflösung mit Wasser verdünnt und mit Basen gesättigt, so giebt sie eigenthümliche Salze, von denen sich die des Kali durch ihre schöne Krystallisation auszeichnet (Schrötter).

Kocht man das Idrialin mit concentrirter Salpetersäure, so erhält man ein rothes Pulver, welches man durch Waschen mit Alkohol reinigt, worin es unauflöslich ist. Diese Verbindung (Laurent's *salpetrigsaure Idrialase*) ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Aether, auflöslich in Schwefelsäure, welche sie acajouroth färbt. Sie löst sich zum Theil in Kali, welches sie braun färbt; wenn man sie in einer geschlossenen Röhre erhitzt, so zersetzt sie sich mit Explosion und Lichtentwicklung. Sie ergab bei der Analyse:

	Laurent[1].		$C_{84}\ H_{23}\ (NO_4)_8\ O_2$ (?)
Kohlenstoff	62,7	63,3	65,2
Wasserstoff	3,2	3,0	2,9
Stickstoff	10,5	,,	9,0.

Chlor bildet mit Idrialin eine feste Verbindung.

In einem Product[2]) der trocknen Destillation des Idrianer Erzes bei Luftabschluss fand Bödeker eigenthümliche Kohlenwasserstoffe: der eine a. (*Idryl*) in warzigen Gruppen, schmelzbar bei 86°, flüchtig ohne Zersetzung, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure, Terpentinöl; der andere b. in Blättchen, schmelzbar über 100°, sublimirt vor dem Schmelzen und ist weit schwerer löslich als a. Beide Kohlenwasserstoffe sollen enthalten:

---

1) Laurent nimmt die Formel $C_{30}\ H_8\ (NO_4)_2$ an.

2) Stupp in der Bergmannssprache.

	a		b	nC_6H_2
Kohlenstoff	94,44	94,45	93,54	94,73
Wasserstoff	5,57	5,35	5,67	5,27
				100,00.

§ 2310[b]. Das *Ilicin*[1]) erhält man, wenn man die Abkochung der Blätter der Stechpalme (*Ilex aquifolium*) durch basisch essigsaures Blei fällt, die filtrirte Flüssigkeit abdampft und den Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol behandelt; es setzen sich dann bei freiwilliger Verdunstung bräunlichgelbe, durchsichtige Krystalle ab von bitterem Geschmack, unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser. Ihre Auflösung wird durch Metalloxyde nicht gefällt. Man empfiehlt es als ein kräftiges Mittel gegen Wechselfieber und Wassersucht.

§ 2311. Das *Juglandin* wird dargestellt, indem man die grüne Schale der Wallnuss (*Juglans regia*) auspresst. Der frisch bereitete Saft ist beinahe klar, von scharf bitterem Geschmack, bräunt sich rasch an der Luft und verliert dann seinen scharfen Geschmack. Durch die fortgesetzte Einwirkung der Luft entstehen dunkelbraune, geschmacklose Flocken, unlöslich in Wasser und Alkohol, und in dem Mass, als sie sich bilden, verliert der Saft an Bitterkeit.

Der frische Saft grünt die Eisensalze; schon gebräunter Saft fällt mit Kali schwefelsaures Eisenoxydul, indem er sich selbst entfärbt (Buchner). Er fällt gleichfalls das salpetersaure Silber; der Niederschlag schwärzt sich schnell und enthält metallisches Silber.

Der Auszug der Nussschale ist unreines Juglandin. Man benützt es in der Medicin gegen Gelbsucht, Syphilis und Scrophulose; man gebraucht es auch zum Schwarzfärben der Haare.

§ 2312. *Kämpferid* nennt Brandes[2]) eine in der Galangawurzel (*Kaempferia Galanga*, L.) enthaltene Substanz. Wenn man diese Wurzel mit Aether in einem Verdrängungsapparat erschöpft, erhält man das Kämpferid gemengt mit einem braunen, klebrigen, aromatischen Körper, wovon man es reinigt, indem man es wiederholt in Alkohol auflöst; die braune Substanz scheidet sich jedesmal zuerst beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit ab.

---

1) Deschamps, Repert. d. Pharmac. XXXIX.

2) Brandes, Archiv d. Pharmac. XVIII. 81; u. Ann. der Chem. u. Pharm. XXXII. 312.

Man erhält das Kämpferid in perlmutterglänzenden, gelblichen Blättchen ohne Geruch und Geschmack; es schmilzt über 100°, löst sich in 25 Theilen Aether bei 15°, ist schwerer löslich in Alkohol und kaum löslich in Wasser. Essigsäure löst es in der Wärme; Ammoniak bewirkt in der Auflösung einen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst.

Es enthält [1]:

	Brandes.	Berechnet.
Kohlenstoff	65,3	65,3
Wasserstoff	4,3	4,5
Sauerstoff	30,4	30,2
	100,0	100,0.

Schwefelsäure färbt es schön bläulich grün; Aetzkali löst es mit gelber Farbe, kohlensaures Kali löst es unter Aufbrausen.

§ 2313. *Lactucin* und *Lactuçon*. — Der Saft des Lattich (*Lactuca sativa*, *L. virosa*, *L. scariola*), den man durch Einschnitte in die Blätter und Stängel dieser Pflanze erhält, giebt beim Eintrocknen eine bräunliche, sehr bittere Masse von eigenthümlichem Geruch, ähnlich dem des Opium. Dies ist das *Lactucarium* der Officinen. Das *Thridaceum* ist ein Auszug aus dem Safte der Rinde des Lattichschaftes.

Man schreibt im Allgemeinen die narcotische Wirkung des Lactucarium einer eigenthümlichen Substanz, dem *Lactucin* [2]) zu.

Man erhält dasselbe, indem man den Lattichauszug mit einer Mischung von Alkohol und 1/50 starkem Essig verbindet, setzt Wasser zur Auflösung und fällt mit basisch essigsaurem Blei. Man dampft die filtrirte Flüssigkeit bei mässiger Wärme ein, nachdem man das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt hat, hierauf nimmt man den Rückstand in Aether auf. Die Lösung lässt beim Verdunsten das Lactucin zurück.

Man erhält das Lactucin durch freiwilliges Verdunsten in gelblichen Krystallen, welche unter der Lupe verworrene Nadeln zeigen. Es löst sich in 60 bis 80 Theilen kaltem Wasser, sowie in Alkohol; in Aether ist es noch schwerer löslich. Seine Auflösungen zeigen

---

1) Altes Atomgewicht des Kohlenstoffes.

2) Buchner, Repert. f. d. Pharm. XLIII. 1. — Walz, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXII. 95. — Aubergier, Compt. rend. de l'Acad. XV. 923.

die Bitterkeit des frisch ausgepressten Lattichsaftes; sie haben auf Pflanzenfarben keine Wirkung.

Verdünnte Salz- und Salpetersäure verändern es nicht; Salpetersäure von 1,48 verwandelt es in ein braunes, geschmackloses Harz. Mit den Alkalien liefert es ammoniakalische Producte (?). Concentrirte Schwefelsäure färbt es braun; Essigsäure löst es besser als Wasser. In der Hitze schmilzt es zur braunen Masse.

Die wässrige Auflösung des Lactucin wird durch kein Reagens gefällt.

§ 2314. *Lactucon* wurde von Lenoir[1]) entdeckt, eine krystallisirbare Substanz, verschieden vom Lactucin.

Wenn man Lactucarium mit kochendem Alkohol erschöpft, scheidet sich das Lactucon in Form von warzigen Krystallen ab, die man durch eine neue Krystallisation aus Alkohol und Behandlung mit Thierkohle reinigt. Es ist geruch- und geschmacklos und scheint keine Wirkung auf den thierischen Organismus zu haben. Es krystallisirt besonders sehr leicht aus Steinöl, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Es schmilzt zwischen 150° und 200°, indem es dabei amorph wird. Es ist nicht flüchtig und liefert bei der trocknen Destillation eine grosse Menge Essigsäure. Doch verflüchtigt es sich zum grossen Theil unzersetzt in einem Strom von Kohlensäure.

Es scheint zu enthalten $C_{80} H_{64} O_6$.

	Lenoir.			Berechnet.
Kohlenstoff	81,18	80,56	81,25	81,12
Wasserstoff	10,91	11,32	11,09	10,78
Sauerstoff	,,	,,	,,	8,10
				100,00.

Das Lactucon ist ein indifferenter Körper. Kali wirkt nicht darauf, Chlor eben so wenig. Seine alkoholische Lösung wird von alkoholischen Metallsalzlösungen nicht gefällt.

§ 2315. Das *Laurin*[2]) wurde von Bonastre in den Lorbeeren

---

1) Lenoir, Ann. der Chem. u. Pharm. LX. 83.

2) Bonastre (1824), Journ. de Pharm. X. 32. — Marsson, Ann. der Chem. u. Pharm. XLI. 329. — Delffs, Journ. f. prakt. Chem. LVIII. 434; u. Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVIII. 354. Der *Campher der Pichurimbohnen* von Bonastre (Journ. de Pharm. XI. 3) ist wahrscheinlich auch Laurin.

(*Laurus nobilis L.*) entdeckt. Um es zu erhalten, kocht Delffs die gereinigten und zerstossenen Beeren mit Alkohol von 85 bis 95 Procent und filtrirt den Auszug kochend; derselbe scheidet, nachdem er einige Tage gestanden, das Laurostearin (§ 1217) ab; man filtrirt neuerdings und lässt die Flüssigkeit freiwillig verdunsten. Krystalle von Laurin scheiden sich ab, verunreinigt mit fettem Oel; man presst sie zwischen doppeltem Fliesspapier aus und reinigt sie durch Umkrystallisiren.

Das Laurin bildet Prismen, die dem rhombischen System anzugehören scheinen, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, in Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, sowie in Aether; die Auflösungen haben keine Wirkung auf Lackmus. Alkalien lösen es nicht.

Es enthält:

	Delffs.			$C_{44}H_{30}O_6$ (?)
Kohlenstoff	76,46	77,05	77,06	77,20
Wasserstoff	8,62	8,78	9,21	8,77
Sauerstoff	,,	,,	,,	14,03
				100,00.

Man kann das Laurin nicht ohne Zersetzung destilliren.

Die alkoholische Auflösung des Laurin wird weder von essigsaurem Blei, noch von salpetersaurem Silber gefällt.

§ 2316. *Limonin* nennt Bernays [1]) den Bitterstoff der Pomeranzen- und Citronenkerne. Um ihn daraus zu erhalten, reibt man die Kerne mit etwas Wasser zu Brei, den man hierauf mit Alkohol destillirt. Wenn der Alkohol grösstentheils übergegangen ist, filtrirt man den Rückstand, so lange er noch warm ist; das Limonin scheidet sich dann beim Erkalten ab. (Wenn man die Mutterlauge abdampft, erhält man ein zerfliessliches Extract, welches zum grossen Theil aus citronsaurem Kali besteht.) Man reinigt das Limonin durch mehrere Krystallisationen mit Alkohol.

Das Limonin bildet mikroskopische Krystalle, die man unter dem Mikroskop als zum rhombischen System gehörig erkennt. (Beobachtete Combination $\infty P . 0P$; Neigung von ∞P zu ∞P = beiläufig 125°.) Es hat einen sehr bittern Geschmack, ist schwer lös-

1) Bernays, Buchner's Repert. [3] XXI. 306. — Schmidt, Ann. der Chem. u. Pharm. LI. 338.

lich in Wasser, Aether und Ammoniak, Alkohol und Essigsäure dagegen lösen es leicht; Aetzkali löst ebenfalls sehr gut und die Säuren fällen es daraus wieder ohne Veränderung. Es schmilzt bei 224° und gesteht beim Erkalten zur amorphen Masse.

Es ergab bei der Analyse (C = 75,12):

	Schmidt.		
Kohlenstoff	66,04	66,13	65,62
Wasserstoff	6,49	6,57	6,32
Sauerstoff	,,	,,	,,

Schmidt drückt diese Zahlen durch die Formel $C_{32} H_{25} O_{13}$ aus, welcher aber die Controle fehlt.

Die alkoholische Auflösung des Limonin löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe; Wasser schlägt es daraus nieder.

Kochende Salpetersäure löst es auf, greift es aber nicht an. Chromsäure zersetzt es eben so wenig.

§ 2317. Das *Liriodendrin* findet sich nach Emmet im Stamme des virginischen Tulpenbaums (*Liriodendron tulipifera*, Familie der Magnoliaceen).

Um es darzustellen, erschöpft man die Rinde mit Wasser und verdampft den Auszug auf ungefähr $^1/_8$ seines Volums. Das Liriodendrin scheidet sich in unreinem Zustand ab; durch Zusatz von Ammoniak erhält man noch mehr. Man reinigt es durch Waschen mit schwacher Kalilösung und krystallisirt es mit schwachem kochendem Alkohol.

Das Liriodendrin bildet farblose Blättchen, ähnlich denen der Borsäure; bisweilen erhält man es in sternförmig gruppirten Nadeln; es besitzt einen bitter-aromatischen Geschmack, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Es schmilzt bei 83° und sublimirt sich zum Theil ohne Veränderung. Durch trockne Destillation liefert es ammoniakfreie Producte.

Weder die Lösungen der Alkalien, noch verdünnte Säuren lösen es auf.

Concentrirte Salpetersäure greift es nicht an. Concentrirte Salz- und Schwefelsäure zersetzen es; letztere verwandelt es in ein braunes geschmackloses Harz. Jod färbt es gelb.

§ 2318. Das *Luteolin*. Alle Theile des Wau (*Reseda Luteola L.*) enthalten einen Farbstoff, der dem wässrigen Auszug dieser Pflanze eine gelbe Farbe ertheilt, welche bei Anwendung von vielem Wasser grünlich ist. Säuren machen die Farbe verblassen; Alkalien, sowie gewisse Neutralsalze machen sie tiefer. Das Decoct giebt schön gelbe Niederschläge mit Alaun, Zinnchlorür und essigsaurem Blei; mit schwefelsaurem Eisenoxydul bildet es einen schwärzlich grauen und mit schwefelsaurem Kupfer einen grünlich braunen Niederschlag.

Das Luteolin, welches Chevreul[1]) zuerst isolirt hat, indem er Wau durch kochendes Wasser erschöpfte, lässt sich sublimiren und dabei in Nadeln erhalten. Es löst sich in Wasser mit blassgelber Farbe; ebenso in Alkohol und Aether. Es verbindet sich mit den Säuren und Basen. Die Verbindung, welche es mit Kali bildet, ist goldgelb, grünt sich allmälig an der Luft unter Absorption von Sauerstoff und wird zuletzt schön roth.

Der Farbstoff des Wau ist in der Färberei ziemlich häufig in Gebrauch.

Das *Meconin* s. m. § 2158.

§ 2319. Das *Melampyrin*[2]) findet sich im *Melampyrum nemorosum*. Man erschöpft die trockne, im Beginn der Blüthezeit gesammelte Pflanze mit kochendem Wasser. Der Auszug zur Honigconsistenz abgedampft, scheidet in der Ruhe das Melampyrin in krystallinischem Zustand ab. Durch Fällen der Mutterlauge mit neutralem oder basisch essigsaurem Blei, Kochen der filtrirten Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei und Fällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff erhält man eine neue Quantität.

Das Melampyrin bildet farblose Prismen ohne Geruch und Geschmack. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether; seine Auflösungen sind vollkommen neutral.

Es enthält keinen Stickstoff.

Es wird weder durch Bleisalze, noch durch andere Metallsalze gefällt.

---

1) Chevreul, Journ. de Chim. médic. VI. 157.

2) Hünefeldt, Ann. der Chem. u. Pharm. XXIV. 240.

§ 2320. Das *Morindin* [1]. — Die Wurzel der *Morinda citrifolia* (englisch: Sooranjee), in Ostindien häufig zum Färben benutzt, enthält einen Farbstoff, den man auf folgende Weise erhält: Man erschöpft die Wurzel mit siedendem Alkohol; die ersten Abkochungen scheiden braune Flocken ab, welche Morindin enthalten, verunreinigt durch eine rothe Substanz; sie liefern das Morindin in kleinen strahligen Krystallen von gelber Farbe. Man reinigt das Ganze durch Krystallisation mit verdünntem Alkohol; demohngeachtet enthält das so erhaltene Product noch kleine Mengen Asche (0,32 bis 0,47 Proc.) und erfordert noch den Zusatz von etwas Salzsäure zum Alkohol, damit es vollkommen rein ist.

Die Krystalle des reinen Morindin sind schön schwefelgelb, von Seidenglanz. Schwer löslich in kaltem Alkohol, lösen sie sich leichter in siedendem, besonders verdünntem; absoluter Alkohol löst es weit weniger. Sie sind vollkommen unauflöslich in Aether. Das Wasser löst sie in der Kälte wenig, doch in hinreichender Menge, um sich gelb zu färben; siedend löst es sie leicht auf und scheidet beim Erkalten eine gallertige Masse ab ohne krystallinische Beschaffenheit.

Bei 100° getrocknet hat das Morindin nachstehende Zahlen geliefert:

	Anderson.			$C_{28}H_{15}O_{15}$ (?).
Kohlenstoff	55,46	55,40	55,39	55,44
Wasserstoff	5,19	5,03	,,	4,95
Sauerstoff	,,	,,	,,	39,61
				100,00.

Anderson leitet von diesen Analysen die Formel $C_{39}H_{15}O_{15}$ ab, der aber die Controle fehlt.

In einem verschlossenen Gefässe erhitzt, schmilzt es zur braunen Flüssigkeit und schmilzt bei höherer Temperatur unter Entwicklung schön orangefarbener Dämpfe, ähnlich denen der salpetrigen Säure, die sich auf kalten Gegenständen in sehr langen, feinen, rothen Nadeln absetzen; es bleibt ein reichlicher Rückstand von Kohle.

---

1) Anderson, Transact. of the Roy. Society of Edinburgh Bd. XVI. Th. VI. S. 435; und Ann. der Chem. u. Pharm. LXXI. 216.

Das basisch essigsaure Blei fällt das Morindin in karmesinrothen, äusserst wenig beständigen Flocken, die nicht gewaschen werden können, ohne den Farbstoff zu verlieren. Die Auflösungen von Baryt, Strontian und Kalk geben einen rothen, voluminösen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag. Das Eisenchlorid bewirkt eine braune Färbung ohne Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung des Morindin giebt mit Alaun einen röthlichen Lack und mit Eisenchlorid einen von der Farbe des Eisenoxyds.

Das Morindin löst sich in den Alkalien und färbt sie orangeroth. Concentrirte Schwefelsäure färbt es dunkel purpurroth, violett in dünnen Schichten; verdünnt man die Auflösung mit Wasser, so scheidet sie nach 24 Stunden gelbe Flocken einer veränderten Substanz ab, die vollkommen unlöslich in kaltem Wasser, mit Ammoniak keine orangefarbene, sondern eine violette Lösung giebt.

Salpetersäure von 1,38 löst das Morindin in der Kälte mit schön dunkelrother Farbe; in der Wärme entsteht eine lebhafte Einwirkung; die Auflösung mit Salpetersäure gekocht und mit Ammoniak neutralisirt, fällt Kalksalze nicht.

§ 2321. Anderson bezeichnet mit dem Namen *Morindon* die rothen Nadeln, welche durch die Einwirkung der Hitze auf das Morindin entstehen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als vierseitige Prismen mit einer schiefen Endfläche. Dieses Product ist vollkommen unauflöslich in Wasser; es löst sich leicht in Alkohol und Aether und scheidet sich von neuem in krystallisirtem Zustand beim Verdunsten der Lösung ab.

Die Krystalle mit Wasser gewaschen und dann bei 100° getrocknet, ergaben bei der Analyse:

	Anderson.
Kohlenstoff	65,81
Wasserstoff	4,18
Sauerstoff	30,01
	100,00.

Anderson leitet von dieser Analyse die Formel $C_{24} H_{10} O_{10}$ ab, welche von der des Morindin durch die Elemente von 5 Atomen Wasser abweichen würde; allein der gefundene Kohlenstoff ist bedeutender als der berechnete (65,11). Anderson glaubt auch, dass concentrirte Schwefelsäure durch ihre Einwirkung auf Morindin die-

selbe Substanz erzeugt; er hatte jedoch nicht genug von derselben, um sich von dieser Thatsache durch die Analyse zu überzeugen.

Alkalien lösen das Morindon mit schön violetter Farbe auf. Es löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe; Wasser fällt es wieder daraus.

Die ammoniakalische Auflösung giebt mit Alaun einen rosenrothen und mit Barytwasser einen kobaltblauen Niederschlag.

Nach Rochleder wäre das Morindin identisch mit der Ruberythrinsäure (§ 1754*) und das Morindon mit dem Alizarin (§ 1755).

Das *Nicotianin* s. m. § 2228.

§ 2322. Das *Olivil*, $C_{28}H_{18}O_{10}$ (?) wurde von Pelletier[1]) im Harze des Olivenbaums gefunden. Man erhält es leicht, wenn man dieses Harz pulvert, mit Aether behandelt, den Rückstand in siedendem Alkohol löst und die filtrirte Lösung durch Erkalten krystallisiren lässt. Man befreit es leicht von der harzigen Substanz, womit es verunreinigt ist, wenn man es kalt mit Alkohol wäscht, welcher es nur in kleiner Menge auflöst. Rein erhält man es durch wiederholtes Krystallisiren.

Das Olivil krystallisirt in farblosen, glänzenden, strahligen Nadeln, ohne Geruch, von bittersüssem Geschmack. Es ist in Wasser auflöslich, besonders in der Wärme; siedender Alkohol löst es in allen Verhältnissen; es löst sich auch in kleiner Menge in Aether und Oelen.

Der Schmelzpunkt der Krystalle ist 120°, es nimmt beim Schmelzen ein harziges Aussehen an, ohne von seinem Gewicht zu verlieren; beim Erkalten verliert es seine Durchsichtigkeit nicht, wird aber rissig, ohne das krystallinische Gefüge wieder anzunehmen, sein Schmelzpunkt ist dann 70°. In Alkohol gelöst und wieder krystallisirt kommt es wieder auf seinen vorigen Schmelzpunkt. Das harzige Olivil wird beim Reiben sehr elektrisch.

Das wasserfreie Olivil (geschmolzen oder aus absolutem Alkohol krystallisirt) scheint $C_{28}H_{18}O_{10}$ zu enthalten.

---

1) Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. III. 105. — Sobrero, Journ. de Pharm. [3] III. 286. Ann. der Chem. u. Pharm. LIV. 67.

	Sobrero.					Berechnet.
Kohlenstoff	63,16	63,74	63,21	63,84	63,17	63,15
Wasserstoff	7,09	6,78	6,64	6,75	6,80	6,79
Sauerstoff	29,75	29,48	30,15	29,41	30,03	30,06
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das aus Wasser krystallisirte Olivil enthält 2 Atome (5,95—6,27 Proc.), wovon es einen Theil beim Trocknen im Vacuum, den andern beim Schmelzen verliert.

Der trocknen Destillation unterworfen entwickelt das Olivil Wasser und eine ölartige Substanz (Pyrolivilsäure) unter Zurücklassung von viel Kohle.

Das Olivil hat keine Wirkung auf Pflanzenfarben. Ammoniak, Natron und Aetzkali lösen es leicht; Essigsäure fällt es unverändert aus der concentrirten Auflösung. Die Auflösung von Kali bräunt sich zuletzt an der Luft.

Verdünnte Salz- und Schwefelsäure wirken nicht darauf, allein in concentrirtem Zustand verwandeln es dieselben Säuren in eine rothe Substanz, das *Olivirutin;* dasselbe scheint sich vom Olivil nur durch die Elemente des Wassers zu unterscheiden.

Salpetersäure greift das Olivil lebhaft an, besonders in der Wärme, indem sie es dunkelroth färbt; destillirt man das Gemenge, so gehen salpetrigsaure Dämpfe über, gemengt mit viel Cyanwasserstoffsäure; der syrupartige Rückstand setzt beim Erkalten Krystalle von Oxalsäure ab.

Die Lösung des Olivil reducirt Goldchlorid und salpetersaures Silber schnell zu Metall. Wenn man es mit schwefelsaurem Kupferoxyd kocht, so färbt es dasselbe sogleich hellgrün.

Setzt man Ammoniak zu einem Gemenge von salpetersaurem Blei und einem grossen Ueberschuss von Olivil, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher $C_{28} H_{18} O_{10}, 2 PbO$ enthält. (Analyse: Kohlenstoff 34,39—34,40; Wasserstoff 3,39—3,69; Bleioxyd 45,23—44,97—45,0.) Die Niederschläge haben eine wechselnde Zusammensetzung, wenn man eine Auflösung von Olivil mit basisch essigsaurem Blei versetzt.

Wenn man eine Auflösung von Olivil mit reinem Bleihyperoxyd versetzt, so entfärbt es sich und man erhält das Bleisalz einer neuen Substanz. Es entwickelt sich kein Gas bei dieser Einwirkung.

Beim Versetzen der Olivilauflösung mit einer Auflösung von zweifach chromsaurem Kali fallen sogleich reichliche bräunliche Flocken nieder, die später grünlich und körnig werden. Sie sind wahrscheinlich das Chromsalz einer durch die Oxydation des Olivil entstandenen Säure.

Chlor greift das Olivil rasch an. Wenn man dasselbe in eine wässrige Lösung von Olivil leitet, so entstehen braune, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Flocken. Das Product zersetzt sich wieder durch die fortgesetzte Wirkung des Chlor unter Entwicklung von Kohlensäure.

§ 2323. Das *Olivirutin* entsteht, wenn man concentrirte Schwefelsäure zu einer concentrirten Lösung von Olivil setzt. Es entstehen rothe Flocken, welche sich endlich in der Säure auflösen; Wasser dagegen fällt sie wieder. Diese Flocken lösen sich in Ammoniak und ertheilen ihm eine schön violette Färbung, sie lösen sich gleichfalls in Alkohol.

Der nämliche Körper entsteht bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Olivil; derselbe wird anfangs grün und zuletzt ganz roth, namentlich wenn man die Masse beim Zuleiten des Gases im Wasserbad erwärmt.

Wenn man das Olivil mit Salzsäure erhitzt, so entsteht gleichfalls ein dunkelrother Niederschlag von Olivirutin, unlöslich in Wasser, der alle Eigenschaften des Products mit Schwefelsäure zeigt.

Es entwickelt sich bei diesen Processen kein Gas. Sobrero hat bei der Analyse dieser Producte folgende Resultate erhalten:

	Olivirutin mittelst Schwefelsäure			Olivirutin mittelst Salzsäure.	
Kohlenstoff	68,40	68,50	68,89	67,69	69,14
Wasserstoff	6,08	6,71	6,34	6,19	5,92
Sauerstoff	„	„	„		24,94
					100,00.

§ 2324. Die *Pyrolivilsäure* bildet die ölige Substanz, welche nebst Wasser bei der trocknen Destillation des Olivil übergeht. Sie ist schwerer als Wasser und besitzt einen Geschmack und Geruch ähnlich denen des Nelkenöls.

Sie kocht bei einer Temperatur über 200°, ist wenig löslich in Wasser, doch in hinlänglicher Menge, um ihm eine saure Reaction zu ertheilen. Alkohol und Aether lösen sie leicht.

Zusammensetzung:

Kohlenstoff	70,16	69,82
Wasserstoff	7,31	7,32
Sauerstoff	22,53	22,86
	100,00	100,00.

Sobrero leitet von diesen Zahlen die Formel $C_{40}H_{13}O_{10}$ ab, die mir aber sehr bestreitbar erscheint.

Luftzutritt bräunt die Pyrolivilsäure; Kali löst sie leicht; die Auflösung schwärzt sich leicht bei Berührung mit Luft.

Salpetersäure verwandelt sie in Pikrinsäure und in eine harzige Substanz.

Die Auflösung des salpetersauren Silbers wird augenblicklich davon zersetzt.

Die alkoholische Lösung der Pyrolivilsäure fällt das basisch essigsaure Blei. Sobrero fand in dem Niederschlag: Kohlenstoff 30,59, Wasserstoff 2,89, Bleioxyd 57,63.

§ 2325. Das *Paridin*[1]) zieht man aus den Blättern der *Paris quadrifolia* aus, indem man sie mit durch Essigsäure angesäuertem Wasser erschöpft, den Rückstand mit Alkohol behandelt, dem alkoholischen Auszug durch Aether Chlorophyll und die Fettstoffe entzieht, den Rückstand mit Thierkohle in Alkohol von 0,920 digerirt, filtrirt, den Alkohol abdestillirt, den Rückstand trocknet und in siedendem Wasser aufnimmt.

Das Paridin scheidet sich nach einiger Zeit in dünnen glänzenden Blättern ab, welche nach dem Trocknen eine zusammenhängende, atlasglänzende Masse bilden. 100 Th. Wasser lösen 1½ Th., 100 Th. Alkohol von 94,5 Proc. 2 Th. und 100 Th. gewöhnlicher Alkohol 6 Th.

Es verliert 6,8 Th. Wasser durch Trocknen bei 100°. Getrocknet enthält es:

	L. Gmelin.	$C_{12}H_{10}O_6$ (?)
Kohlenstoff	55,51	55,39
Wasserstoff	7,76	7,69
Sauerstoff	,,	36,92
		100,00.

1) Walz, Pharmac. Centralbl. 1841 S. 690. Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. 10.

Die concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure färben das Paridin roth. Salpetersäure zersetzt es in der Wärme. Salzsäure löst es auf, ohne sich zu färben.

§ 2326. Das *Peucedanin* [1]) oder Imperatorin ist in der Wurzel der Peucedaneen, namentlich der der Meisterwurz (*Imperatoria Ostruthium*, L., *Peucedanum Ostruthium*, Koch). Um es zu erhalten, erschöpft man diese Wurzel mit kochendem Alkohol, dampft den Auszug ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und Alkohol und krystallisirt mit Aether, welcher eine gewisse harzige Substanz ungelöst lässt, womit das Peucedanin verunreinigt ist.

Das Peucedanin krystallisirt in leichten durchsichtigen, farblosen, glänzenden, büschelförmig gruppirten Prismen. Es schmilzt bei 75° ohne an Gewicht zu verlieren und erstarrt nur langsam wieder, indem es zuerst einen durchsichtigen Syrup bildet, welcher nachher zur wachsartigen Masse gesteht.

Es ist unauflöslich in kaltem und warmem Wasser; es ist schwer löslich in Alkohol, besser aber in siedendem; die Auflösung ist von anhaltender Bitterkeit und wirkt nicht auf Pflanzenfarben. Es ist leicht löslich in Aether sowie in fetten und flüchtigen Oelen.

Es enthält $C_{24} H_{12} O_6$ nach folgenden Analysen:

	Erdmann.				*Bothe.*		*F. Döbereiner.*
Kohlenstoff	71,07	69,61	69,84	70,55	70,45	70,62	75,56
Wasserstoff	5,77	5,88	5,97	5,88	6,05	5,98	6,20
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	R. Wagner.		Berechnet.
Kohlenstoff	70,06	70,21	70,58
Wasserstoff	6,19	6,48	5,88
Sauerstoff	,,	,,	23,54
			100,00.

1) Schlatter, Ann. der Chem. u. Pharm. V. 205. — Fr. Döbereiner, ebenda XXVIII. 288. — Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. XVI. 42; im Auszug Ann. der Chem. u. Pharm. XXXII. 309. — Bothe, Journ. f. prakt. Chem. XLVI. 371; im Auszug Ann. der Chem. u. Pharm. LXXII. 308. — Wagner, Privatmittheilung.

2) Die Analysen von Erdmann und Franz Döbereiner sind mit dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs gerechnet.

Die Analysen von Erdmann u. Bothe sind mit Peucedanin aus *Peucedanum officinale* vorgenommen; die von F. Döbereiner u. R. Wagner mit Imperatorin aus der Wurzel von *Peucedanum Ostruthium*.

Die Formel $C_{24}H_{12}O_{6}$ findet sich bestätigt durch die Einwirkung, welche das Kali auf das Peucedanin [1]) zeigt; es wird davon in Angelicasäure und Oroselonhydrat zersetzt (Wagner):

$$C_{24}H_{12}O_{6} + 2\,HO = C_{10}H_{8}O_{4} + C_{14}H_{6}O_{4}$$

Peucedanin. Angelicasäure. Oroselon.

Wässrige Säuren lösen das Peucedanin nicht. Schwefel-, Salz- und Essigsäure wirken in der Kälte nicht darauf. Concentrirte Salpetersäure löst es in der Wärme unter Umwandlung in Nitropeucedanin oder in Oxypikrinsäure und Oxalsäure.

Chlor und Jod greifen es an. Die alkoholische Auflösung des Peucedanin wird durch einige Metallsalze gefällt, unter andern durch essigsaures Blei und Kupfer. Der Niederschlag von letzterem Salz ergab Erdmann 45,3—44,2 Proc. Kupfer.

§ 2327. Das *Nitropeucedanin* [2]), $C_{24}H_{11}(NO_{4})O_{6}$ entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Peucedanin.

Wenn man das Peucedanin mit Salpetersäure von 1,21 auf 60° erhitzt, so löst es sich langsam mit gelber Farbe und gesteht beim Erkalten zur krystallisirten Masse. Man krystallisirt sie mit Alkohol um.

Das Nitropeucedanin bildet farblose, in Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Wasser fast nicht lösliche Blättchen. Bei 100° schmilzt es und zersetzt sich.

Es enthält:

	Bothe.		Berechnet.
Kohlenstoff	59,2	59,7	57,8
Wasserstoff	4,2	4,0	4,4
Stickstoff	5,2	4,7	5,6
Sauerstoff	,,	,,	32,2
			100,0.

Das Nitropeucedanin absorbirt bei 100° trocknes Ammoniak, indem es sich in Nitropeucedamid verwandelt. Dieselbe Umwandlung erfolgt, wenn man das Nitropeucedanin mit Ammoniak und Alkohol behandelt. Das Nitropeucedamid krystallisirt aus kochendem Alkohol in rhomboidalen Prismen mit vielem Glanz, leicht löslich in

---

1) Nach dieser Einwirkung bildete das Peucedanin angelicasaures Peucedyl. Vgl. Anm. S. 292.

2) Bothe (1849), a. a. O.

Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, schwache Säuren zersetzen es in der Wärme in Nitropeucedanin und Ammoniak, Aetzkali wirkt ebenso.

Das Nitropeucedamid scheint zu enthalten: $C_{24} H_{12} N_2 O_8 = C_{24} H_{12} (NO_4) NO_4$, d. h. die Elemente von 1 At. Nitropeucedanin plus 1 At. Ammoniak minus 2 At. Wasser.

$$C_{24} H_{12} (NO_4) NO_4 = C_{24} H_{11} (NO_4) O_6 + NH_3 - 2 HO.$$

Nitropeucedamid. Nitropeucedanin.

	Bothe.	Berechnet.
Kohlenstoff	58,0	58,06
Wasserstoff	4,6	4,83
Stickstoff	10,9	11,29
Sauerstoff	,,	25,92
		100,00.

§ 2328. Das *Phillyrin* [1]) findet sich in der Rinde der *Phillyrea latifolia*. Man erschöpft diese Rinde mit siedendem Wasser, concentrirt den Auszug, klärt mit Eiweiss und setzt einen Ueberschuss von Kalkmilch zu. Nach einiger Zeit Ruhe sondert man den schwärzlich grünen Absatz ab, presst ihn aus und nimmt ihn in Alkohol auf. Der alkoholische Auszug wird durch Thierkohle entfärbt, man dampft den Alkohol ab und setzt Wasser zu.

Bei langsamem Verdunsten krystallisirt das Phillyrin in silberglänzenden Blättern. Es ist ohne Geruch; es ist anfangs geschmacklos, dann bitter. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, löst sich besser in siedendem und in Alkohol, sehr wenig in Aether und ist in fetten und ätherischen Oelen unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunrother Farbe und zersetzt es. Salpetersäure verwandelt es in ein gelbes Harz, ohne Oxalsäure zu bilden. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen es nicht leichter als reines Wasser.

§ 2329. Das *Phlorizin*, $C_{42} H_{24} O_{20} + 4$ Aq. (Strecker) [2]) kommt fertig gebildet in der Rinde des Apfel-, Birn-, Pflaumen- und Kirschbaums vor.

---

1) Campona, Ann. der Chem. u. Pharm. XXIV. 242.

2) Stas u. de Koninck (1835), Ann. der Chem. u. Pharm. XV. 75. — Stas, Ann. de Chim. et de Phys. LXIX. 367. — Mulder, Bullet. des sciences phys. et natur. en Néerlande, 1836, No 3. S. 165; oder im Auszug Revue scientif. III. 50. — Roser, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV. 178. — Strecker, ebenda LXXIV. 184.

Um es daraus darzustellen, braucht man nur eine wässrige Abkochung der Rinde zu machen, concentrirt sie, giesst die siedende Flüssigkeit ab und stellt sie an einen kühlen Ort. Beim Erkalten scheidet sich das Phlorizin in gelblichen, seidenglänzenden Nadeln ab, die man mit Thierkohle reinigt. Will man grosse Quantitäten dieses Körpers erhalten, so thut man wohl, den Auszug mit schwachem Alkohol zu bereiten.

Es ist eine feste, weisse, atlasglänzende Substanz, erscheint, wenn sie sich aus concentrirter Auflösung absetzt, in der Regel in seidenglänzenden Kugeln, wenn aus verdünnter, bei langsamer Abkühlung, in platten, glänzenden Nadeln. Es hat einen wenig entwickelten, hinterher süsslichen Geschmack. Kaltes Wasser löst es kaum, siedendes löst es in allen Verhältnissen; Alkohol und Holzgeist lösen es sehr gut; Aether löst, auch beim Kochen, nur Spuren davon auf.

Die alkoholische Auflösung des Phlorizin lenkt die Strahlen des polarisirten Lichtes nach links; $[\alpha] = -39^{\circ}98$, Mittel von zwei Beobachtungen [1].

Folgen die Analysen, welche die Zusammensetzung des Phlorizin begründen.

Krystallisirtes Phlorizin.

	Stas.				*Mulder.*		*Roser.*	$C_{42}H_{24}O_{20}$ + 4 Aq.
Kohlenstoff	53,0	53,2	53,4	53,3	53,2	52,8	53,9	53,4
Wasserstoff	6,1	6,2	6,0	6,2	6,1	6,1	6,2	5,9
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	40,7
								100,0.

	Stas.		*Mulder.*		*R. F. Marchand.*	+ 4 Aq.
Krystallwasser	7,7	7,9	7,7	7,9	7,7	7,6.

Getrocknetes Phlorizin.

				$C_{42}H_{24}O_{20}$
Kohlenstoff	57,4	57,7	57,3	57,8
Wasserstoff	5,7	5,7	5,6	5,5
Sauerstoff	,,	,,	,,	36,7
				100,0.

1) Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. XVIII. 299.

Das Phlorizin entwickelt bei 100° 7,6 Proc. = 4 Atome Krystallwasser und schmilzt bei 106°; bei 109° ist die Schmelzung vollständig; die geschmolzene Substanz hat das Ansehen eines farblosen Harzes; ist die Schmelzung vollendet, so gesteht die Masse wieder trotz Erhöhung der Temperatur und bei 130° ist sie vollkommen hart, gegen 160° schmilzt sie von neuem, bei 200° entwickelt sie Wasser und färbt sich roth. Das Phlorizin ist nun in Rufin umgewandelt. Bei höherer Temperatur verkohlt es.

Auf 130° erhitzt, ändert das Phlorizin seine Eigenschaften nicht: nur wird es schwerer löslich in Wasser und setzt sich aus der wässrigen Lösung, ohne ein krystallinisches Aussehen anzunehmen; doch nimmt es allmälig seine ursprünglichen Eigenschaften wieder an.

Seine wässrige Lösung wird von basisch essigsaurem Blei gefällt.

In der Kälte verändern es Schwefel-, Phosphor- und Salzsäure nicht; aber bei verlängerter Einwirkung zersetzen sie es in Glucose und Phloretin. Bei 90° bewirkt Oxalsäure dieselben Veränderungen:

$$\underset{\text{Phlorizin.}}{C_{42}H_{24}O_{20}} + 2\,HO = \underset{\text{Glucose.}}{C_{12}H_{12}O_{12}} + \underset{\text{Phloretin.}}{C_{30}H_{14}O_{10}}.$$

100 Th. Phlorizin liefern so 41—42 Th. Glucose. (Roser, Rigaud[1]); berechnet 41,3 Proc.)

Verdünnte Salpetersäure löst es kalt; bei verlängerter Einwirkung aber, oder wenn sie concentrirt ist, zerstört sie das Phlorizin unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoffoxyd und Bildung von Oxalsäure und Nitrophloretin.

Alkalien lösen das Phlorizin ohne Veränderung; die Auflösungen erhalten sich bei Abschluss der Luft. Eine siedende Kaliauflösung bewirkt die Bildung einer schwarzen Substanz.

Das Phlorizin absorbirt 11 bis 12 Proc. Ammoniak; das Product der Berührung mit Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt, färbt allmälig orange, dann roth und wird zuletzt dunkelblau; es entsteht unter diesen Umständen phlorizeïnsaures Ammoniak.

Den *phlorizinsauren Baryt* erhält man durch Fällen einer Phlorizinlösung in Holzgeist durch gleichfalls in Holzgeist gelösten Baryt. Er verliert an der Luft seine alkalische Reaction und wird

1) Rigaud, Ann. der Chem u. Pharm. XC. 300.

bräunlich roth unter Bildung von Kohlensäure, Essigsäure und eines eigenthümlichen Farbstoffes. In reinem Zustand scheint er $C_{42}H_{24}O_{20}$, 2 BaO zu enthalten.

	Stas.		Berechnet.
Kohlenstoff	40,3	,,	42,8
Wasserstoff	4,1	,,	4,1
Baryt	29,8	30,2	25,8.

Der *phlorizinsaure Kalk* scheint zu enthalten $C_{42}H_{24}O_{20}$, 3 CaO, 3 HO. (Beobachtet 15,2 — 14 Proc. Kalk; berechnet 15,3 Proc.) Man erhält ihn beim Verdunsten einer Auflösung von Phlorizin in Kalkwasser im Vacuum; es entsteht so eine gelbe, krystallinische Masse. Diese Verbindung löst viel Kupferoxydhydrat auf. Gegen Luftzutritt verhält es sich wie phlorizinsaurer Baryt.

Das *phlorizinsaure Blei* scheint $C_{42}H_{24}O_{20}$, 6 PbO zu enthalten. Es entsteht als weisser Niederschlag, wenn man basisch essigsaures Blei zu einer siedenden Lösung von Phlorizin setzt, mit der Vorsicht, letztere in Ueberschuss zu lassen. Der Niederschlag enthält:

	Stas.		Berechnet.
Kohlenstoff	24,9	,,	22,7
Wasserstoff	2,1	,,	2,1
Bleioxyd	59,2	60,0	60,6.

§ 2330. Das *Rufin*, $C_{42}H_{20}O_{16}$, entsteht durch die Einwirkung der Hitze auf Phlorizin. Wenn man letzteres im Oelbad erhitzt, so verliert es Wasser, schmilzt und bei Erhöhung der Temperatur auf ungefähr 200° findet ein Aufbrausen von Dampf ohne Gasentwicklung statt. Wenn man die Temperatur bei 235° einige Zeit erhält, besteht der Rückstand aus einer harzähnlichen Masse von schön rother Farbe, sehr spröde, leicht löslich in Alkohol mit dunkler Orangefarbe und fast unauflöslich in Aether. Wasser löst es beim Sieden unter augenblicklicher Entfärbung; beim Erkalten wird die Lösung milchig.

Das Rufin enthält:

	Mulder.	$C_{42}H_{20}O_{16}$
Kohlenstoff	63,2	63,0
Wasserstoff	5,2	5,0
Sauerstoff	,,	32,0
		100,0.

Man sieht aus dieser Analyse, dass das Rufin vom Phlorizin sich nur durch die Elemente von 4 Atomen Wasser unterscheidet:

$$C_{42} H_{24} O_{20} = C_{42} H_{20} O_{16} + 4 HO.$$

Phlorizin. Rufin.

Das Rufin löst sich in concentrirter Schwefelsäure; die Auflösung wird durch Wasser entfärbt; sie enthält eine gepaarte Verbindung.

Salzsäure löst das Rufin nicht auf; Salpetersäure zersetzt es in der Hitze.

Es löst sich mit rother Farbe in Kali und Ammoniak; Säuren fällen es aus dieser Auflösung.

§ 2331. Das *Phlorizeïn*, $C_{42} H_{30} N_2 O_{26}$ entsteht durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und Ammoniak auf das Phlorizin:

$$C_{42} H_{24} O_{20} + 2NH_3 + O_6 = C_{42} H_{30} N_2 O_{26}.$$

Phlorizin. Phlorizeïn.

Es schlägt sich nieder, wenn man eine Säure zu dem Product dieser Einwirkung setzt. Stas verfährt auf folgende Weise, um es rein zu erhalten: Er fällt das Rohproduct aus der Einwirkung von wässrigem Ammoniak und Luft auf das Phlorizin, mit Alkohol, löst die Substanz in der möglich kleinsten Menge Wasser, setzt zu dieser Auflösung tropfenweise mit Essigsäure angesäuerten Alkohol und wäscht den Niederschlag mit immer stärkerem Alkohol.

Das Phlorizeïn ist fest und unkrystallisirbar; sein Aussehen differirt je nach dem Zustande, in welchem man es untersucht. Sein Geschmack ist schwach bitter. Es löst sich leicht in siedendem Wasser; Alkohol, Holzgeist und Aether lösen es kaum.

Die Analyse des Phlorizeïn ergab folgende Resultate:

	Stas.			$C_{42} H_{30} N_2 O_{26}$.
Kohlenstoff	48,3	48.1	48,5	48,6
Wasserstoff	5.6	5.8	5,7	5,8
Stickstoff	5,0	5,4	5,1	5,4
Sauerstoff	,,	,,	,,	40,2
				100,0.

Das Phlorizeïn zersetzt sich durch die Hitze. Die fixen Alkalien zerstören seine Farbe und verwandeln es in eine bräunliche Masse.

Das *phlorizeïnsaure Ammoniak* ist schwierig in reinem Zustande zu erhalten; am besten stellt man das Phlorizin unter eine Glocke über eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, in welche man von Zeit zu Zeit Stücke von Aetzkali wirft. Wenn man jeden Ueberschuss von Ammoniak vermeidet, so erhält man unter gewissen noch wenig ermittelten Umständen eine blaue unkrystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Substanz; meistens ist das Product braunroth.

Schwefelwasserstoff, und Zinnoxydul in Kali gelöst, entfärben die Verbindung. Wird die Auflösung der Berührung mit Luft überlassen, so nimmt sie allmälig wieder ihre schöne blaue Farbe an.

Die Auflösung des phlorizeïnsauren Ammoniaks in Berührung mit Thonerdehydrat gebracht, wird gleichfalls entfärbt; die Thonerde färbt sich blau.

Es fällt die Eisen-, Zink-, Blei- und Silbersalze. Der Silberniederschlag ist blau und wird schon durch Wasser zersetzt.

§ 2332. Das *Phloretin*, $C_{30}H_{14}O_{10}$ entsteht zugleich mit der Glucose durch die Einwirkung verdünnter Säuren auf das Phlorizin (Stas):

$$\underset{\text{Phlorizin.}}{C_{42}H_{24}O_{30}} + 2HO = \underset{\text{Glucose.}}{C_{12}H_{12}O_{12}} + \underset{\text{Phloretin.}}{C_{30}H_{14}O_{10}}$$

Die verdünnten Mineralsäuren und selbst die Oxalsäure lösen das Phlorizin; allein es genügt, die saure Auflösung auf ungefähr 80 oder 90° zu erhitzen, dass sie ihre ganze Durchsichtigkeit verliert und krystallinisches Phloretin niederschlägt.

Das Phloretin ist weiss, krystallisirt in kleinen Blättern von süssem Geschmack, fast unauflöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, so wie in wasserfreiem Aether; in allen Verhältnissen jedoch in siedendem Alkohol, Holzgeist und Essigsäure, aus denen es sich in glänzenden Körnern abscheidet.

Es ergab bei der Analyse:

	Stas.			*Roser.*		$C_{30}H_{14}O_{10}$
Kohlenstoff	65,0	64,5	64,8	65,4	65,0	65,7
Wasserstoff	5,2	5,4	5,4	5,3	5,2	5,1
Sauerstoff	„	„	„	„	„	29,2
						100,0.

Es verliert kein Wasser bis zu 160°; bei 180° schmilzt es, bei höherer Temperatur zersetzt es sich.

Die concentrirten Säuren lösen es ohne Zersetzung auf. Verdünnte Salpetersäure verwandelt es in Nitrophloretin. Chromsäure zersetzt es in Ameisensäure und Kohlensäure.

Die alkalischen Laugen lösen es ohne Veränderung; diese Auflösungen haben einen sehr deutlich süssen Geschmack. Bei Berührung mit Luft absorbiren sie Sauerstoff und erzeugen einen orangegelben Körper.

Das Phloretin absorbirt begierig 13 bis 14 Proc. Ammoniak, ohne Wasser zu verlieren. Wenn man concentrirtes Ammoniak auf Phloretin giesst, löst es sich darin auf und fällt nach einigen Augenblicken in kleinen gelben, glänzenden Körnern nieder. Diese Verbindung verliert an der freien Luft Ammoniak, die Wärme treibt es gleichfalls aus. Die Auflösung der ammoniakalischen Auflösung fällt die Salze des Mangan, Eisen, Zink, Kupfer, Blei, Silber etc.

Das *Nitrophloretin*, auch Phloretin- u. Nitrophloretinsäure genannt, $C_{30}H_{13}(NO_4)O_{10}$ (?) entsteht durch die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf Phlorizin. Dieselbe zerstört das Phlorizin augenblicklich unter Entwicklung von Stickstoffoxyd, Kohlensäure, Oxalsäure und einer dunkelrothen Substanz. Diese mit Wasser gewaschen, in Alkali gelöst und durch Säure gefällt, bildet das Nitrophloretin.

Es ist nicht krystallisirbar, rothbraun, sammetartig, wird bei 150° zerstört unter Entwicklung von Stickstoffoxyd, ist unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol, Holzgeist und Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren.

Es löst sich unverändert in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe.

Concentrirte Salpetersäure zerstört es durch langes Kochen unter Bildung von Oxalsäure und einer Spur von einer bitteren Substanz.

§ 2332ᵃ. Das *Physalin*[1]) ist der Bitterstoff der Judenkirsche (*Physalis Alkekengi*, L., Familie der Solaneen), von einigen Aerzten als Chininsurrogat zur Theilung der Fieber benützt.

---

1) Dessaignes u. Chautard (1852), Journ. de Pharm. [3] XXI. 24.

Um es darzustellen, erschöpfen Dessaignes u. Chautard die Blätter mit kaltem Wasser und schütteln den wässerigen Auszug wenigstens 10 Minuten lang stark mit Chloroform (ungefähr 2 Gramm auf 1 Liter Flüssigkeit) bis das Chloroform dem Auszug seine ganze Bitterkeit benommen hat. Das Chloroform scheidet das Physalin bei fortgesetzter Ruhe ab; man reinigt es, indem man es in heissem Alkohol auflöst, etwas Kohle zusetzt, die filtrirte Flüssigkeit durch Wasser fällt und den Niederschlag auf einem Filter mit kaltem Wasser wäscht.

Das Physalin bildet ein leichtes, gelbes Pulver von bitterem Geschmack, der anfangs schwach, nachher aber auffallend und anhaltend ist. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löst es sich etwas leichter in kochendem; Aether löst es nur in kleiner Menge; Chloroform und besonders Alkohol lösen es leicht. Unter dem Mikroskop zeigt es keine Spur von Krystallisation. Vollkommen trocken wird es beim Reiben elektrisch.

Es enthält:

	Dessaignes u. Chautard.		$C_{28} H_{16} O_{10}$
Kohlenstoff	63,78	63,57	63,64
Wasserstoff	6,33	6,30	6,06
Sauerstoff	,,	,,	30,30
			100,00.

Beim Erhitzen erweicht das Physalin gegen 180°; bei höherer Temperatur zersetzt es sich.

Verdünnte Säuren lösen es nur in kleiner Menge. Ammoniak löst es ziemlich gut; die Lösung verliert beim Verdunsten alles Alkali.

Die alkoholische Auflösung des Physalin wird durch ammoniakalisches salpetersaures Silber nicht gefällt; mit essigsaurem Blei und Ammoniak dagegen giebt es einen weissen Niederschlag, welcher 54,34 Proc. Oxyd enthält.

§ 2333. Das *Pikrolichenin* [1]) ist nach Alms in der *Variolaria amara*, Ach. enthalten. Zu seiner Darstellung erschöpft man die gepulverte Flechte mit Alkohol, verdampft die Auflösung langsam

1) Alms, Ann. der Chem. u. Pharm. I. 61.

zur Syrupconsistenz; das Pikrolichenin krystallisirt dann nach einiger Zeit; man reinigt es, indem man es mit verdünnter Auflösung von kohlensaurem Kali wäscht und krystallisirt mit Alkohol.

Es bildet abgestumpfte Oktaëder mit rhombischer Basis, farblos, unveränderlich an der Luft, geruchlos, von sehr bitterem Geschmack und 1,176 spec. Gew. Es schmilzt unter 100° und erstarrt beim Erkalten, es verkohlt bei höherer Temperatur unter Lieferung ammoniakfreier Producte. Es ist unauflöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen, Schwefelkohlenstoff und in der Wärme in den fetten Oelen. Die alkoholische Lösung reagirt sauer.

Es wird durch Salpeter-, Salz- und Phosphorsäure nicht zersetzt. Auflösung von kohlensaurem Kali löst sehr wenig; Chlorwasser färbt es gelb, ohne es zu lösen.

Wenn man es mit Ammoniak in einem verschlossenen Gefässe stehen lässt, so wird es harzig und klebrig und löst sich endlich zu einer anfangs farblosen, dann röthlichen und dann safrangelben Flüssigkeit; die Flüssigkeit scheidet nach einiger Zeit platte, büschelförmig gruppirte, gelbe, glänzende Nadeln ab, welche an trockner Luft verwittern. Die Flüssigkeit behält dabei ihre gelbe Farbe. Die Krystalle sind geschmacklos, lösen sich leicht in Alkohol und ätzenden Alkalien; ihre Auflösung ist nicht bitter. In der Hitze entwickeln sie Ammoniak, schmelzen bei 40° zur harzigen, klebrigen, intensiv kirschrothen Masse, die sich zu den Lösungsmitteln wie die Krystalle verhält.

Diese rothe Substanz entsteht gleichfalls beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung des Pikrolichenin an der Luft; dies scheint anzudeuten, dass das Pikrolichenin mit dem Orcin verwandt ist und vielleicht eine von den oben (§ 2014) beschriebenen färbenden Säuren ist.

Aetzkali löst das Pikrolichenin mit weinrother Farbe, die sich allmälig bräunt. Säuren fällen aus der Auflösung eine rothbraune bittere Substanz.

Pikrotoxin vgl. § 2252.

§ 2334. Das *Plumbagin*[1]) ist der scharfe Stoff der Wurzel der gemeinen Bleiwurz (*Plumbago europaea, L.*). Man erschöpft die Wurzel mit Aether, verdunstet und behandelt den Rückstand mehreremal mit siedendem Wasser. Es scheidet sich aus dieser Auflösung unreines Plumbagin ab, welches man durch Umkrystallisiren mit Aether oder durch mit Aether versetzten Alkohol reinigt.

Das Plumbagin krystallisirt in Nadeln oder platten Prismen von orangegelber Farbe, welche oft büschelförmig gruppirt sind. Der Geschmack ist anfangs süsslich zusammenziehend, dann beissend scharf. Es ist leicht schmelzbar und verflüchtigt sich zum Theil in der Hitze ohne Verändrung; es ist weder sauer, noch alkalisch, löst sich kaum in kaltem Wasser, weit leichter in kochendem, und ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure lösen es kalt mit gelber Farbe; Wasser schlägt es in gelben Flocken nieder. Alkalien ertheilen der wässrigen Lösung eine schön kirschrothe Färbung; Säuren stellen die gelbe Farbe wieder her. Das basisch essigsaure Blei färbt es gleichfalls roth unter Bildung eines karmesinrothen Niederschlags.

§ 2334ᵃ. Das *Pinipikrin*[2]) ist der Bitterstoff der Kiefernadeln (*Pinus sylvestris*). Man verfährt, um ihn zu erhalten, nach Kawalier auf folgende Weise: Man erschöpft die Nadeln mit siedendem Alkohol von 40°, destillirt den Alkohol im Wasserbad ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, filtrirt den klebrigen, harzigen Niederschlag ab, fällt die filtrirte Flüssigkeit beim Sieden durch basisch essigsaures Blei, entfernt den Bleiniederschlag durch Filtriren, beseitigt den Bleiüberschuss durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas, dampft in Kohlensäuregas ab, nimmt den Rückstand mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether auf, entfernt das Lösungsmittel durch Destillation und nimmt den Rückstand in demselben Lösungsmittel auf, bis er sich vollständig auflöst.

Das *Pinipikrin* ist amorph, gelblichbraun, bitter, auflöslich in Wasser, sowie in einer Mischung von Alkohol und Aether, unlöslich in reinem Aether.

---

1) Dulong, Journ. de Pharm. XIV. 441.

2) Kawalier, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVIII. 364.

Im Vacuum getrocknet enthält es:

	Kawalier.		$C_{44}H_{36}O_{22}$ (?)
Kohlenstoff	55,61	55,29	55,46
Wasserstoff	7,60	7,42	7,56
Sauerstoff	,,	,,	36,98
			100,00.

Wenn man die wässrige Lösung des Pinipikrin mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt, entsteht eine krystallisirbare zuckerartige Substanz von der Zusammensetzung der Glucose bei 100°, sowie ein riechendes Oel (*Ericinol*[1]), welches rasch den Sauerstoff der Luft absorbirt, Kawalier nimmt in diesem Oel $C_{20}H_{16}O_2$ an und drückt den Process durch nachstehende Gleichung aus:

$$\underset{\text{Pinipikrin.}}{C_{44}H_{36}O_{22}} + 4\,HO = \underset{\text{Glucose.}}{2\,C_{12}H_{12}O_{12}} + \underset{\text{Ericinol.}}{C_{20}H_{16}O_2}.$$

Die Beobachtungen von Kawalier scheinen mir nicht genau genug, um diese Formeln zu rechtfertigen.

§ 2335. Das *Quassin* oder *Quassit*[2]) ist der Bitterstoff des Quassiaholzes (*Quassia amara*, L., Familie der Rutaceen).

Um ihn darzustellen, macht man eine Infusion des Holzes, concentrirt sie durch Abdampfen; setzt nach dem Erkalten Kalkhydrat zu, welches Pektin und andere Substanzen fällt, lässt das Gemenge einen Tag stehen, dampft den flüssigen Theil zur Trockne ab und nimmt den Rückstand mit Alkohol von 80—90 Proc. auf. Die alkoholische Auflösung giebt dann beim Abdampfen eine gelbe, bittere, krystallinische Substanz, welche an der Luft feucht wird; man zieht daraus das Quassin aus, indem man sie mit sehr wenig absolutem Alkohol behandelt, die Lösung mit vielem Aether versetzt und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet. Zuletzt giesst man die ätherische Auflösung in etwas Wasser und lässt es damit stehen.

Das Quassin scheidet sich dann in kleinen, weissen, trüben, sehr bittern, geruchlosen und an der Luft unveränderlichen Prismen ab. Es schmilzt in der Hitze und bildet beim Erkalten eine gelb-

1) M. vgl. auch: Willigk, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIV. 366. — Rochleder u. Schwarz, ebenda 368.

2) Winckler, Rep. d. Pharm. v. Buchner LIV. 85. — A. Wiggers, Ann. der Chem. u. Pharm. XXI. 40.

liche, durchsichtige, spröde Masse. Bei höherer Temperatur verflüssigt es sich noch mehr, bräunt und verkohlt sich und liefert dann saure, ammoniakfreie Producte. 100 Theile Wasser von 12° lösen 0,45 Theile; die Auflöslichkeit wird durch die Gegenwart von leicht auflöslichen salzigen oder sauren Substanzen vermehrt. Alkohol und Aether lösen es leicht.

Es enthält:

	Wiggers.		$C_{20}H_{12}O_6$ (?)
Kohlenstoff	65,6	65,7	66,67
Wasserstoff	6,9	6,9	6,67
Sauerstoff	„	„	26,66
			100,00.

Die wässrige Lösung des Quassin wird weiss gefällt durch Gerbsäure; Jod, Chlor, Quecksilbersublimat, Eisen- und Bleisalze bewirken keine Niederschläge.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure von 1,25 lösen das Quassin ohne Färbung auf; in der Wärme erzeugt die Salpetersäure Oxalsäure.

§ 2335ª. Das *Quercitrin* wurde bereits (§ 2077) bei Gelegenheit der Gerbsäure beschrieben. Hier sind nur die weiteren Beobachtungen von Rigaud [1]) nachzutragen.

Das Quercitrin ist fast unauflöslich in kaltem Wasser und löst sich in 425 Th. siedendem; es ist leicht löslich in schwacher Auflösung von Ammoniak und Natron; in der Wärme löst es sich gleichfalls in Essigsäure. In Aether ist es sehr wenig löslich.

Seine ammoniakalische Auflösung verändert sich bei Berührung mit Luft und nimmt allmälig eine dunkelbraune Farbe an.

Das im Vacuum getrocknete Quercitrin enthält [2]):

	Rigaud.			$C_{36}H_{18}O_{20} + Aq.$
Kohlenstoff	53,04	53,47	53,66	53,59
Wasserstoff	5,03	4,91	5,22	4,71
Sauerstoff	„	„	„	41,70
				100,00.

1) Rigaud, Ann. der Chem. u. Pharm. XC. 283.

2) Wurtz (Ann. de Chim et de Phys. XLII. 546) drückt das Quercitrin durch die Formel $C_{38}H_{20}O_{22}$ (Kohlenstoff 53,3, Wasserstoff 4,7) aus.

Rigaud fand etwas mehr Kohlenstoff als Bolley; es ist übrigens wahrscheinlich, dass die Differenz daher rührt, dass das Trocknen der Substanz nicht bei derselben Temperatur geschah. Wenn man ein Atom Wasser zu den obigen Verhältnissen addirt, so erhält man in der That so ziemlich die Zahlen, die Bolley erhielt:

	Bolley.					$C_{36}H_{18}O_{20} + 2Aq.$
Kohlenstoff	52,53	52,95	52,03	52,76	52,03	52,42
Wasserstoff	4,87	4,94	4,81	5,19	5,07	4,85
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	42,73
						100,00.

Ich glaube, dass das Quercitrin, welches den vorstehenden Analysen unterworfen wurde, noch Krystallwasser enthielt und dass im trocknen Zustand seine Formel $C_{36}H_{18}O_{20}$ wäre. Unter dieser Voraussetzung wäre das Quercitrin ein Homologon des Phlorizin; denn man hat:

Phlorizin	$C_{42}H_{24}O_{20}$
Quercitrin	$C_{36}H_{18}O_{20}$
Differenz	$3\,C_2H_2$.

Die Homologie des Phlorizin und Quercitrin findet eine Stütze in der Umwandlung, welche letztres unter der Einwirkung von kochender verdünnter Schwefelsäure erleidet: das Quercitrin verwandelt sich unter diesen Umständen in Quercetin und Zucker:

$$\underset{\text{Quercitrin.}}{C_{36}H_{18}O_{20}} + 2\,HO = \underset{\text{Glucose.}}{C_{12}H_{12}O_{12}} + \underset{\text{Quercetin.}}{C_{24}H_8O_{10}}$$

Nach Rigaud erhält man bei dieser Einwirkung im Durchschnitt 44,35 Proc. Glucose und 61,4 Proc. Quercetin. Nun ergeben aber $C_{36}H_{18}O_{20} + Aq.$ nach der Rechnung 44,66 Proc. Glucose, was vollkommen mit obiger Gleichung übereinstimmt.

Die Verwandlung des Quercitrin in Glucose und Quercetin erfolgt auch durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure und selbst von Alaunauflösung bei höherer Temperatur. Durch Essigsäure liess sie sich nicht bewirken.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Quercitrin in der Kälte; die Auflösung schwärzt sich allmälig bei Zutritt der Luft. In der Kälte löst es Salzsäure fast nicht; in der Wärme findet die Lösung statt, allein bald darauf folgt die Abscheidung von Quercetin in mehr oder

weniger gefärbten Flocken. Concentrirte Salpetersäure greift das Quercitrin lebhaft an unter Bildung von Oxalsäure.

Die wässrige oder alkoholische Lösung des Quercitrin nimmt von Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung an, die noch bei ausserordentlich starker Verdünnung bemerkbar bleibt.

Mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt liefert das Quercitrin Ameisensäure. Man erhält diese Säure gleichfalls ohne ein anderes Product bei der Destillation des Quercitrin mit einem Gemenge von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

§ 2335[b]. Das *Quercetin* [1]) entsteht durch die Umwandlung des Quercitrin unter dem Einfluss verdünnter Säuren.

Wenn man das Quercitrin in einer genügenden Menge Wasser aufnimmt, um es aufzulösen, verdünnte Schwefelsäure zusetzt und zum Sieden erhitzt, so schlägt sich das Quercitrin allmälig in gelben krystallinischen Flocken nieder. Die filtrirte Flüssigkeit ist farblos und enthält Zucker. Um denselben zu erhalten, sättigt man mit kohlensaurem Baryt und verdampft im Wasserbad [2]).

Das Quercetin bildet ein citrongelbes Pulver, welches unter dem Mikroskop in kleinen durchsichtigen Nadeln erscheint; es ist geruch- und geschmacklos, unveränderlich an der Luft, fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem, leicht löslich in Alkohol, in der Wärme auch in Essigsäure.

Wasser mit etwas Natron oder Pottasche löst es sehr leicht mit goldgelber Farbe; der Zusatz einer Säure zur Auflösung fällt daraus sogleich das Quercetin unter Entfärbung.

Ammoniak fällt es gleichfalls; die Auflösung bräunt sich allmälig an der Luft.

Das Quercetin enthält [3]):

---

1) Rigaud (1858), a. a. O.

2) Man erhält so einen süssen Syrup, der über Schwefelsäure gestellt, nach 5 — 6 Tagen zu einer krystallinischen Masse ohne Rotationsvermögen (Zamminer) gesteht und die Kupfersalze in der Wärme sogleich reducirt. Im Vacuum stehen gelassen, ergab sie $C_{12} H_{12} O_{12} + 3 Aq$.

3) Wurtz drückt das Quercetin durch die Formel $C_{24} H_{10} O_{12}$ (Kohlenstoff 58,5 Wasserstoff 3,8) aus.

	Rigaud.				$C_{24}H_8O_{10}$ + Aq.
Kohlenstoff	59,15	59,08	59,26	59,48	59,75
Wasserstoff	4,05	4,85	4,27	3,84	3,73
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	36,52.
					100,00.

Es ist zu vermuthen, dass das Quercetin beim Erhitzen das Wasseratom verliert, welches es nach vorstehender Berechnung enthalten müsste und dass es ein Homologon des Phloretin sei.

Das Quercetin schmilzt auf Platinblech, brennt mit russender Flamme und hinterlässt viel Kohle.

Es färbt sich durch Eisenchlorid grün wie das Quercitrin.

§ 2336. Das *Safranin* oder der *Polychroit* [1]). Der wässrige Auszug des Safran (*Crocus sativus*) giebt an Alkohol einen eigenthümlichen Farbstoff ab, eine dunkel röthlichgelbe Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether und Oelen, von schwachem Honiggeschmack und bitterem Safrangeschmack. Die wässrige Auflösung auf eine Glastafel gegossen färbt Schwefelsäure zuerst dunkelblau, dann braun; Salpetersäure ertheilt ihr eine grüne Farbe, die sich allmälig verändert.

Nach N. E. Henry enthält diese Substanz noch Oel und Säure. Wenn man sie mittelst Aether oder Alkalien davon reinigt, ist sie von scharlachrother Farbe, ohne Geruch, schwach bitter, wenig löslich in Wasser mit gelber Farbe, leicht löslich in Alkohol mit röthlichgelber Farbe, unlöslich in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Alkalien lösen es leicht; Säuren fällen es aus der Auflösung. Das Licht verändert es rasch.

§ 2337. Das *Santalin* [2]), auch Santalinsäure genannt, $C_{30}H_{14}O_{10}$(?). — Das Sandelholz (*Pterocarpus santalinus*, L.) enthält einen rothen Farbstoff, den Meier auf folgende Weise isolirt: Man behandelt das Holz mit Aether, dampft die Auflösung ab und erhält so stark gefärbte Krystalle, welche man mit Wasser wäscht und in Alkohol auflöst. Die alkoholische Auflösung wird sodann durch

1) N. E. Henry, Journ. de Pharm. VII. 399. — Bouillon-Lagrange u. Vogel, Ann. der Chem. LXXX. 198.

2) Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. LI. 193. — Berzelius, Jahresbericht XXIV. 508. — Bolley, Ann. der Chem. u. Pharm. LXII. 150. — L. Meier, Archiv der Pharm. LV. 285; LVI. 41. Im Auszug: Ann. der Chem. u. Pharm. LXIII. 320. — Weyermann u. Häffely, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV. 226.

essigsaures Blei gefällt; der violette Niederschlag wird wiederholt mit Alkohol gekocht, in Alkohol aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit scheidet sodann das Santalin beim Verdunsten ab.

Das Santalin scheidet sich in kleinen, schön rothen, geruch- und geschmacklosen Krystallen ab. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; die Lösung ist blutroth und röthet Lackmus. Es schmilzt bei 104°, wird harzig und bläht sich bei höherer Temperatur auf.

Es enthält:

	Weyermann u. Häffely.		$C_{30} H_{14} O_{10}$
Kohlenstoff	65,8	65,9	65,7
Wasserstoff	5,2	5,2	5,1
Sauerstoff	,,	,,	29,2
			100,0.

Die alkoholische Lösung des Santalin wird in der Kälte von den Salzen des Baryts, Silbers, Kupfers nicht, wohl aber von denen des Bleies gefällt.

Ammoniak und Kali lösen das Santalin leicht mit violetter Farbe; die Auflösung fällt die alkalischen Erden.

Der *santalsaure Baryt*, $C_{30} H_{13} Ba O_{10}$ bildet einen violetten krystallinischen Niederschlag, den man erhält, wenn man eine Auflösung von Santalin in Ammoniak mit Chlorbaryum versetzt.

Bei 100° getrocknet enthält es:

	Weyermann u. Häffely.		Berechnet.
Kohlenstoff	53,2	53,7	52,7
Wasserstoff	4,6	3,5	3,8
Baryt	22,9	,,	22,4.

Das *santalsaure Blei*, $C_{30} H_{13} Pb O_{10}$, PbO, HO ist ein violetter Niederschlag, welchen man erhält, wenn man die alkoholischen Lösungen von Santalin und essigsaurem Blei mischt.

Es enthält:

	Weyermann u. Häffely.		Berechnet.
Kohlenstoff	37,0	35,3	36,2
Wasserstoff	2,8	2,8	2,8
Bleioxyd	44,6	44,9	44,5.

Der wässrige Aufguss des Holzes enthält mehrere rothe amorphe, harzähnliche Substanzen, deren Natur nicht bekannt ist.

§ 2337[a]. Das *Saponin*[1]) wurde vor langer Zeit im Seifenkraut (*Saponaria officinalis*, L.) und später von Bley und Bussy im seifenartigen Gypskraut (*Gypsophila Struthium*, L.) entdeckt und scheint im Pflanzenreiche sehr verbreitet zu sein. O. Henry und Boutron-Charlard fanden es in der Rinde der gemeinen Spiere (*Quillaja smegmadermos*, D. C.), Fremy in den indischen Kastanien (nach Malapert findet es sich vorzugsweise in den Ovarien während der Blütezeit und in der Fruchthülle unmittelbar nach dem Abfallen der Blütenblätter, Malapert fand es auch in der Wurzel der Nelke, in der Kornrade[2]), (*Lychnis Githago*, Lamk., *Agrostemma Githago*, L.), Lichtnelke (*Lychnis dioica*), Feuerrade (*L. chalcedonica*), Guckgucksblume (*L. flos cuculi*), im rothen und blauen Gauchheil[3]).

Nach den neuen Untersuchungen von Bolley ist das *Senegin* von Gehlen aus der Polygalawurzel dargestellt (Quevenne's Polygalinsäure, § 2100) gleichfalls nichts als Saponin.

Um das Saponin darzustellen, braucht man nur die Seifenwurzel mit siedendem Alkohol von 36° B. zu versetzen; das Saponin scheidet sich dann beim Erkalten des Auszugs ab. Ist es gefärbt, so kann man es mit Aether behandeln, welcher sich des Farbstoffes bemächtigt.

Das Saponin scheidet sich als farblose, nicht krystallisirbare, sehr spröde, geruchlose Masse von anfangs süsslichem, nachher anhaltend scharf zusammenziehendem Geschmack ab. Es ist in Wasser

---

1) Schrader, Neues allgemeines Journ. d. Chemie v. Gehlen VIII. 548. — Bucholz, Taschenbuch 1811 S. 33. — Pfaff, System der Materia medica II. 110. — Braconnot, Journ. de Phys. LXXXIV. 288. — Bley, Neues Journ. von Trommsdorff XXIV. s. 95 u. Ann. der Chem. u. Pharm. IV. 283. — Bussy, Ann. de Chim. et de Phys. LI. 390; Journ. de Pharm. XIX. 1. u. Ann. der Chem. u. Pharm. VII. 168. — O. Henry u. Boutron-Charlard, Journ. de Pharm. XIV. 247; XIX. 4. — Fremy, Ann. de Chim. et de Phys. LVIII. 101. — Lebeuf, Compt. rend. de l'Acad. XXXI. 652. — Malapert, Journ. de Pharm. [3] 339. — Rochleder u. Schwarz, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVIII. 357; u. Journ. f. prakt. Chem. LV. 291. — Bolley, Ann. der Chem. u. Pharm. XC. 211.

2) Scharling (Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV. 351) hat mit dem Namen *Githagin* das Saponin der Kornrade bezeichnet.

3) Malapert fand es im gemeinen Hühnerdarm (*Stellaria media*, L.) nicht.

in allen Verhältnissen löslich. Die Auflösung ist anfangs trübe, wird aber durch einige Filtrationen endlich hell; sie schäumt beim Schütteln stark, wenn es auch nur $^1/_{1000}$ Saponin enthält. Bei gleichem Gewicht bildet das Saponin keinen so dicken Schleim wie Gummi; zur Trockne abgedampft hinterlässt die Auflösung einen glänzenden Firniss. Schwacher Alkohol löst das Saponin leicht; aber kochender absoluter nimmt nur $^1/_{50}$ auf. Aether bleibt ohne Wirkung darauf.

Da das Saponin zugleich in Wasser und in Alkohol auflöslich ist, so kann man sich desselben bedienen zur Darstellung von Emulsionen mit harzigen Substanzen, Campher, Oelen etc. Wenn man Quecksilber in eine alkoholische Auflösung von Saponin giesst und die Flüssigkeit umschüttelt, so zertheilt sich das Quecksilber in sehr feine Theilchen, welche ganze Monate darin suspendirt bleiben (Lebeuf).

In die Nase gebracht, bewirkt das Pulver des Saponin, selbst in kleiner Menge, heftiges Niessen.

Das Saponin enthält:

	Bussy.	*Rochleder u. Schwarz.*			*Bolley.*	
Kohlenstoff	51,0	52,45	52,55	52,63	48,64	48,52
Wasserstoff	7,4	7,30	7,03	7,48	6,82	6,67
Sauerstoff	„	„	„	„	„	„

Vorstehende Zahlen weichen zu sehr von einander ab, als dass man eine Formel davon ableiten könnte [1].

Der trocknen Destillation unterworfen, bläht sich das Saponin auf, schwärzt sich und liefert viel saures empyreumatisches Oel.

Siedende Salpetersäure greift das Saponin an unter Bildung eines gelben Harzes, von Schleimsäure und Oxalsäure (Bussy). Verdünnte kochende Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen es (vgl. § 2337[b]).

Neutrales essigsaures Blei trübt die Auflösung des Saponin nicht; basisch essigsaures Blei giebt einen reichlichen weissen Niederschlag (Bussy). Nach Rochleder u. Schwarz giebt neutrales essigsaures Blei einen gallertartigen Niederschlag; wird derselbe abfiltrirt, so erhält man beim Aufkochen der Flüssigkeit neuerdings einen Niederschlag.

1) Rochleder u. Schwarz nehmen die Formel $C_{24} H_{20} O_{14}$ an.

Kalkwasser fällt das Saponin nicht! Giesst man Barytwasser in eine concentrirte Auflösung von Saponin, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher in Wasser auflöslich ist, so wie in einer Auflösung von Saponin.

§ 2337[b]). Erhitzt man die mit etwas Salz- oder Schwefelsäure versetzte Auflösung des Saponin zum Sieden, so trübt sie sich nach einiger Zeit und schlägt eine weisse Substanz nieder. Die Chemiker sind über die Natur derselben nicht einig. Fremy giebt ihr den Namen *Aesculinsäure* oder *Saponinsäure* und drückt sie durch die Formel $C_{52} H_{46} O_{24}$ aus. Rochleder u. Schwarz betrachten sie als identisch mit der *Chinovatinsäure* (§ 1992) und geben ihr die Formel $C_{12} H_{10} O_4$; Bolley giebt ihr den Namen *Sapogenin* und die Formel $C_{24} H_{18} O_{10}$. Folgen die sehr abweichenden Resultate, welche bei der Analyse dieses Products erhalten wurden.

	Fremy [1]).		*Rochleder u. Schwarz* [2]).		*Bolley*.	
	a	b	a	b		
Kohlenstoff	57,26	56,91	63,16	67,04	60,33	59,72
Wasserstoff	8,35	8,64	8,77	8,88	7,69	7,50
Sauerstoff	"	"	"	"	"	"

Nach Fremy kann man die Aesculinsäure auch aus Saponin mit siedendem Aetzkali darstellen und dieses Verfahren ist selbst der Anwendung von Säuren vorzuziehen.

Die Eigenschaften der Aesculinsäure sind:

Sie ist geschmacklos und in Wasser selbst beim Kochen kaum löslich, löst sich aber leicht in Alkohol, welcher sie in körnigen Krystallen absetzt; in Aether ist sie nicht löslich. Sie schmilzt erst, wenn sie sich zersetzt. Sie bildet mit Kali, Natron und Ammoniak auflösliche Salze, die mit Wasser zur Gallerte gestehen ohne zu krystallisiren, mit schwachem Alkohol dagegen (1 Th. Wasser und 2 Th. Alkohol) in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiren; sie bildet mit Baryt, Kalk, Strontian, Blei und Kupfer in Wasser unlösliche Salze, löslich dagegen und zum Theil krystallisirbar in wässrigem Alkohol. Von Salpetersäure wird sie in ein gelbes Harz verwandelt.

---

1) a. Aesculinsäure, erhalten aus dem Saponin der indischen Kastanien; b. dieselbe aus dem Saponin der Seifenwurzel.

2) a. war einige Stunden zwischen 120 und 125° getrocknet; b. 24 Stunden lang bei 100°.

Nach Rochleder u. Schwarz ist die Bildung der Chinovatinsäure durch Kochen des Saponin mit verdünnter Mineralsäure von der einer andern Substanz begleitet, welche in Wasser leicht löslich ist, von fadem Geschmack und von der Zusammensetzung eines Kohlenhydrats ($C_{12} H_{11} O_{11}$ bei 100°).

§ 2338. Das *Sarcocollin*[1]) ist eine eigenthümliche Substanz, welche man aus der Sarcocolla erhält, indem man dieselbe mit Aether behandelt, um Harz zu entfernen, dann mit Alkohol, welcher das Sarcocollin auflöst und beim Abdampfen abscheidet.

Das Sarcocollin hat einen bittersüssen Geschmack und einen schwachen eigenthümlichen Geruch; es löst sich in 40 Th. kaltem Wasser und 25 Th. siedendem. Ihre Auflösung, in der Wärme gesättigt, scheidet eine syrupartige Flüssigkeit ab, welche in Wasser nicht mehr auflöslich ist. (Dieses Verhalten scheint anzudeuten, dass das Sarcocollin ein Gemenge ist.) Alkohol löst das Sarcocollin fast in allen Verhältnissen; Wasser trübt diese Auflösung, fällt sie aber nicht.

Es enthält[2]):

	Pelletier.
Kohlenstoff	57,15
Wasserstoff	8,34
Sauerstoff	34,51
	100,00.

Salpetersäure verwandelt das Sarcocollin in Oxalsäure.

§ 2339. Das *Scillitin*[3]). — Der eingedickte Saft der Meerzwiebel (*Scilla maritima*) liefert diese Substanz nach der zur Darstellung des Cathartin angewendeten Methode.

Das Scillitin ist eine farblose, spröde Masse von anfangs bitterem, dann widerlich süsslichem Geschmack. Nach Bley kann man es in langen Nadeln erhalten. Es zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und löst sich leicht in Wasser (nach Tilloy wäre es darin wenig lös-

1) Pelletier, Bulletin de Pharm. V. 5; u. Ann. der Chem. u. Pharm. VI. 32.

2) Altes Atomgewicht des Kohlenstoffs.

3) A. Vogel, Journ. der Phys. u. Chemie v. Schweigger VI. 101. — Tilloy, Journ. de Pharm. XII. 635. — Bussy, Arch. d. Pharm. [2] LXI. 141; und Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVI. 355.

lich). Es ist auflöslich in Alkohol und unauflöslich in Aether. Seine Auflösung wird durch essigsaures Blei nicht gefällt.

Es wirkt abführend, brechenerregend und kann selbst den Tod herbeiführen (Tilloy).

§ 2340. Das *Scoparin* [1]) findet sich im Besenginster (*Spartium Scoparium*, L.) und scheint der harntreibende Bestandtheil desselben zu sein.

Wenn man den Aufguss dieser Pflanze durch Abdampfen concentrirt, so gesteht er beim Erkalten zur bräunlich grünen Gallerte, welche aus Scoparin, Chlorophyll und Sparteïn (§ 2258) besteht. Man scheidet das Chlorophyll davon, indem man es wiederholt in Wasser auflöst, welches anfangs mit etwas Salzsäure angesäuert wird, und die Flüssigkeit im Wasserbad zur Trockne abdampft; das Chlorophyll bleibt ungelöst.

Das Scoparin scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung in kleinen, gelben, sternförmig gruppirten Krystallen ab. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol, ohne Geruch und Geschmack und zeigt keine Einwirkung auf Lackmus. Es ist ohne Zersetzung nicht flüchtig.

Es enthält:

	Stenhouse.			$C_{42} H_{22} O_{20}$ (?)
Kohlenstoff	57,53	57,76	57,83	58,06
Wasserstoff	5,43	5,24	5,41	5,07
Sauerstoff	,,	,,	,,	36,87
				100,00.

Die Formel $C_{42} H_{12} O_{20}$ entbehrt der Controle.

Die Alkalien lösen das Scoparin leicht mit gelblich grüner Farbe auf; Säuren fällen die Auflösung. Die ammoniakalische Lösung des Scoparin verliert fast alles Ammoniak beim Abdampfen unter Zurücklassung einer grünen gallertigen Masse.

Wenn man die Krystalle des Scoparin mit einer nicht zur Lösung hinreichenden Menge Alkohol kocht, so wird der nicht gelöste Theil sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol; allein man kann ihm seine ursprüngliche Löslichkeit wieder geben, wenn man es in Ammoniak auflöst und durch Essigsäure niederschlägt.

1) Stenhouse, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVIII. 15.

Die Auflösungen des Scoparin werden durch neutrales und basisch essigsaures Blei, nicht aber durch salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid gefällt.

Salpetersäure verwandelt das Scoparin in Pikrinsäure.

Das *Senegin*[1] wurde bereits unter dem Namen Polygalasäure (III. Bd. S. 1052 § 2100) beschrieben. Es wurde zuerst von Gehlen in unreinem Zustande beschrieben; Quevenne scheint es im Zustande grosser Reinheit erhalten zu haben.

Nach Bolley wären Senegin und Saponin (§ 2337*) dieselben Körper. Das Senegin ergab nach Bolley:

Kohlenstoff	53,04	53,01
Wasserstoff	6,05	6,15.

§ 2341. Das *Smilacin*, auch Salseparin oder Pariglin[2] genannt, findet sich in der Sassaparillwurzel (*Smilax Sarsaparilla*, L., *S. medica* Schlecht., *S. officinalis*, Kunth, etc.) und setzt sich krystallinisch beim Abdampfen des alkoholischen Auszugs dieser Wurzel ab, nachdem derselbe zuvor durch Thierkohle entfärbt wurde. Durch wiederholte Krystallisation erhält man es rein.

Es bildet farb- und geruchlose Nadeln, leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, weniger in der Kälte. Es löst sich gleichfalls in Aether und flüchtigen Oelen. Fette Oele lösen es wenig. Die Auflösungen schäumen beim Schütteln.

Es enthält 8,56 Proc. Wasser (Poggiale), die es beim Trocknen verliert.

Bei 100° getrocknet enthält es[3]):

	Poggiale			*O. Henry.*	*Petersen.*	
Kohlenstoff	62,22	62,09	62,07	62,84	63,43	63,63
Wasserstoff	8,96	8,76	8,40	9,76	8,96	9,09
Sauerstoff	„	„	„	„	„	„

1) Gmelin, Berlin. Jahrb. 1801 S. 112 — Dulong, Journ. de Pharm. IX. 572. — Bolley, Ann. der Chem. u. Pharm. XC. 211.

2) Pallota, Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger XLIV. 147. — Poggiale, Journ. de Pharm., Okt. 1834; im Auszug: Ann. der Chem. u. Pharm. XIII. 84. — Thubeuf, ebenda XIV. 76. — Petersen, ebenda XV. 74; XVII. 166.

3) Die Analysen sind mit dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs gerechnet.

Poggiale nimmt die Formel $C_{16}H_{15}O_6$ und Petersen $C_{18}H_{18}O_6$ an. Beide Formeln entbehren der Controle.

Salpetersäure zersetzt das Smilacin. Schwefelsäure färbt es anfangs dunkelroth, dann violett und zuletzt gelb; Wasser fällt es daraus ohne Veränderung.

§ 2342. Das *Spiräin*[2]) ist der gelbe Farbstoff der Sumpfspierstaude (*Spiraea ulmaria*); man kann es daraus mittelst Aether ausziehen, fällt die ätherische Lösung mit Wasser und löst den Niederschlag in heissem Alkohol; dieser setzt beim Erkalten Fettsubstanz ab. Man filtrirt, verdampft die filtrirte Flüssigkeit und löst das zurückbleibende Spiräin wiederholt in Alkohol.

Es ist ein gelbes krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol; die concentrirten Lösungen sind dunkelgrün, die verdünnten gelb und röthen Lackmus schwach. Es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Es enthält:

	Löwig u. Weidmann.		$C_{42}H_{24}O_{20}$ (?)
Kohlenstoff	59,82	59,94	58,63
Wasserstoff	5,32	5,14	5,01
Sauerstoff	„	„	36,36
			100,00.

Der Formel $C_{42}H_{24}O_{20}$ fehlt die Controle; übrigens ist der gefundene Kohlenstoff grösser als der berechnete.

Concentrirte Salpetersäure löst es in der Wärme mit rother Farbe und verändert es nur bei fortgesetztem Sieden, ohne Oxalsäure zu bilden. Schwefelsäure löst es ohne Veränderung und Wasser fällt es unverändert aus der Auflösung. Salzsäure bleibt darauf ohne Einwirkung.

Brom zersetzt es ohne Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, unter Bildung einer eigenthümlichen rothen Substanz, welche aus mehreren Verbindungen besteht.

Mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Manganhyperoxyd oder zweifach chromsaurem Kali liefert es Ameisensäure und Kohlensäure.

Aetzende Alkalien lösen es mit gelber Farbe; beim Erhitzen mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali treibt es die Kohlensäure aus;

1) Löwig u. Weidmann, Journ. f. prakt. Chem. XIX. 236.

Säuren fällen es daraus unverändert. Die alkalischen Lösungen bräunen und zersetzen sich an der Luft.

Barytwasser, schwefelsaure Thonerde und Brechweinstein fällen die alkoholische Lösung des Spiräïn gelb; essigsaures Blei bewirkt darin einen karmesinrothen Niederschlag, der beim Trocknen schwarz wird. (Der *Bleiniederschlag* enthält Kohlenstoff 24,22—24,66; Wasserstoff 1,86—1,95; Bleioxyd 58,39—58,07.) Die Eisenoxydulsalze fällen es dunkelgrün, die des Oxyds schwarz, die Zinksalze, mit etwas Ammoniak versetzt, liefern einen gelben, in überschüssigem Ammoniak löslichen Niederschlag. Die Verbindung mit Kupferoxyd ist grasgrün.

Salpetersaures Silberoxyd fällt die alkoholische Auflösung erst auf Zusatz von Ammoniak, welches den entstehenden schwarzen Niederschlag nicht auflöst. Das Quecksilberoxydul giebt einen gelblich braunen Niederschlag, der bald dunkelbraun wird. Quecksilbersublimat, Goldchlorid und Platinchlorid fällen die Auflösung nicht.

§ 2343. Das *Syringin* [1]) oder Lilacin ist in den Blättern, den Knospen und der Rinde des spanischen Hollunders (*Syringa vulgaris*) enthalten. Um es darzustellen, kocht man die Pflanze mit Wasser zu wiederholten Malen; man fällt das filtrirte Decoct durch basisch essigsaures Blei, filtrirt abermals, behandelt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, verdampft zur Syrupconsistenz und fällt den Syrup mit Alkohol von 90 Proc., um Gummi und andere fremde Substanzen zu entfernen. Man decanthirt die alkoholische Auflösung, destillirt den Alkohol ab und verdampft den Rückstand zur Syrupdicke. Lässt man ihn nun stehen, so verwandelt er sich nach 24 Stunden in einen Brei von Krystallnadeln. $1^1/_2$ Kil. Hollunderrinde liefern ungefähr 7 Gramm Syringin.

Es bildet strahlenförmige Nadeln von widerlich süsslichem, etwas bitterem und beissendem Geschmack. Die trockne Destillation zerstört es. Es löst sich in 8 bis 10 Theilen Wasser und in demselben Verhältniss von Alkohol; in Aether ist es nicht löslich. Es löst sich in Schwefelsäure mit grünlich gelber Farbe, die allmälig

---

1) Petroz u. Robinet, Journ. de Pharm. X. 839. — Meillet, Journ. de Pharm. [3] I. 25; und Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 319. — Bernays, Repert. d. Pharm. XXIV. 348; u. Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 320.

in's Violettblaue übergeht; mit Wasser verdünnt, wird die Flüssigkeit allmälig amethystroth.

§ 2344. Das *Tanghin*[1]) wird durch Aether aus den Samen der *Tanghinia madagascar.* ausgezogen, nachdem dieselben zuvor von fettem Oel mittelst der Presse befreit waren. Es krystallisirt aus Alkohol von 0,815 in durchsichtigen glänzenden Blättchen, welche an der Luft verwittern. Es ist in Wasser löslich, schmilzt in der Hitze, enthält keinen Stickstoff und hat keine Einwirkung auf Pflanzenfarben. Sein Geschmack ist sehr beissend und bitter.

Innerlich genommen, wirkt es giftig.

Das *Taraxacin*[2]) kommt im Milchsaft des Löwenzahn (*Leontodon Taraxacum*, L.) vor. Man kocht den Saft mit destillirtem Wasser, um das Albumin abzuscheiden, welches Fett und Cautschuk mit sich reisst, filtrirt die Flüssigkeit und überlässt sie der Verdunstung an einem warmen Ort. Es setzen sich Krystalle ab, welche man durch neue Auflösung in Wasser und Alkohol reinigt.

Das Taraxacin bildet sternförmige Krystalle von bitterem, etwas scharfem Geschmack, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem, in Alkohol und Aether. Es schmilzt in gelinder Wärme und ist nicht flüchtig.

Das Albumincoagulum, welches beim Kochen des Löwenzahnsaftes entsteht, tritt an siedenden Alkohol eine farblose, blumenkohlartig krystallisirte, leicht schmelzbare Substanz ab, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und unlöslich in Alkalien ist; die Auflösungen derselben haben einen sauren Geschmack und werden von essigsaurem Blei nicht gefällt.

§ 2345. Das *Xanthopikrit*[3]) findet sich in der Rinde des Herculesbaums (*Xanthoxylum Clava-Herculis,* L.), welche auf den Antillen als Fiebermittel dient. Man erhält es, wenn man diese Rinde mit Alkohol erschöpft, den Auszug abdampft und den Rückstand zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Aether behandelt. Der in beiden Flüssigkeiten unauflösliche Theil wird in Alkohol aufgelöst,

---

1) O. Henry u. Ollivier, Journ. de Pharm. X. 54.

2) Polex, Archiv d. Pharm. XIX. 50; im Auszug: Ann. der Chem. u. Pharm. XXXII. 310 u. Journ. de Pharm. [3] I. 339.

3) Chevallier u. Pelletan, Journ. de Chim. médic. II. 314.

welcher durch freiwillige Verdunstung Krystalle von Xanthopikrin giebt.

Es bildet verworrene, seidenglänzende, grünlichgelbe Nadeln; ist sehr bitter und adstringirend, vermehrt die Speichelabsonderung und ist ohne Geruch. Die Luft verändert es nicht, es ist weder sauer, noch alkalisch und sublimirt sich zum Theil in der Wärme. Es ist leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Chlor greift es nur bei längerer Berührung an; unterchlorigsaures Natron zersetzt es leichter. Schwefelsäure färbt es braun; die Färbung verschwindet bei der Sättigung der Säure; verdünnte Schwefelsäure zersetzt es beim Sieden. Salpetersäure ertheilt ihm eine röthliche Farbe; Salzsäure verändert es nicht.

Seine Auflösung wird durch die meisten Salze nicht gefällt; wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind, scheiden sich Flocken von Xanthopikrin ab. Goldchlorid bewirkt einen in Wasser und Ammoniak unlöslichen, in Alkohol aber auflöslichen Niederschlag; Zinnchlorür giebt mit der alkoholischen Lösung des Niederschlags eine Fällung von Goldpurpur.

§ 2346. Das *Xanthoxylin*[1]) findet sich im japanischen Pfeffer (der Frucht von *Xanthoxylum piperatum*, D. C., einem Baum von der Familie der Rutaceen). Mit Alkohol ausgezogen und gewaschen mit Ammoniak, welches eine harzige Substanz auszieht, zeigt sich das Xanthoxylin in kleinen Blättern, welche von einem schiefen rhomboidalen Prisma herrühren.

Das Xanthoxylin ist selbst in kochendem Wasser unauflöslich; es hat einen aromatischen Geschmack, welcher an den des Elemi oder Weihrauchs erinnert. Es ist löslich in Alkohol und Aether; die Auflösungen sind ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben.

Es enthält:

	Stenhouse.	
Kohlenstoff	61,09	61,09
Wasserstoff	6,45	6,80.

Stenhouse glaubt bemerkt zu haben, dass das Xanthoxylin Stickstoff enthält.

---

1) Stenhouse, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIX. 251.

§ 2347. *Verschiedene Substanzen.* Ausser den eben beschriebenen Substanzen hat man noch die nachfolgenden von sehr zweifelhafter Natur angeführt:

Das *Achillein*, der Bitterstoff der Schafgarbe, *Achillea millefolium*, L. (Zanon)[1].

Das *Anthokirrin*, der gelbe Farbstoff des Leinkrauts, *Anthirrhinum Linaria*, L. (Riegel)[2].

Das *Alcornin*, der krystallisirbare Fettstoff der Alcornokrinde (Frenzel)[3].

Das *Amanitin*, der giftige Bestandtheil des Lerchenschwammes (Letellier)[4].

Das *Angelicin*, die krystallisirbare Substanz der Angelicawurzel (Buchner d. J.)[5].

Das *Aristolochin* oder *Serpentarin*, der Bitterstoff der virginischen Schlangenwurz, *Aristolochia serpentaria*, (Chevallier)[6].

Das *Arnicin*, der Bitterstoff der Wohlverleihblüten, *Arnica montana*, L. (Chevallier und Lassaigne)[7].

Das *Asclepiadin*, der brechenerregende Bitterstoff der Schlangenwurz, *Asclepias vincetoxicum*, L. (Feneulle)[8].

Das *Calendulin*, der schleimige Bestandtheil der Blätter und Blüten der Ringelblume, *Calendula officinalis*, L. (Geiger)[9].

Das *Cannellin*, die krystallisirbare Substanz des weissen Zimmts, *Canella alba* (Petroz und Robinet)[10].

Das *Cassin*, der Bitterstoff der Röhrencassia, *Cassia fistula* (Caventou)[11].

---

1) Zanon, Mem. dell. Imp. R. Ist. veneto di Sc. ed Arti V. 11.
2) Riegel, Pharm. Centralbl. 1843, S. 454.
3) Frenzel, Archiv d. Pharm. XXIII. 173.
4) Letellier, Magaz. f. Pharm. XVI. 137.
5) Buchner d. j., Repert. d. Pharm. [2] XXVI. 177.
6) Chevallier, Journ. de Pharm. VI. 565.
7) Chevallier u. Lassaigne, Journ. de Pharm. V. 248.
8) Feneulle, Journ. de Pharm. XI. 305.
9) Geiger, Diss. de Calendula offirin., Heidelb. 1848. — Stolze, Berl. Jahrb. 1820.
10) Petroz u. Robinet, ebenda VIII. 197.
11) Caventou, Journ. de Pharm. XIII. 340.

Das *Cornin*, der krystallisirbare Bitterstoff der Wurzelrinde des grossblütigen Cornelstrauches, *Cornus florida* (Geiger)[1].

Das *Cusparin*, der krystallisirbare, in Wasser wenig, wohl aber in Alkohol lösliche Stoff in der ächten Angusturarinde, *Cusparia febrifuga*, v. Humb. und Bonpl. (Saladin)[2].

Das *Cynodin*, die krystallisirbare Substanz des Fingergrases, *Cynodon dactylon*, Rich. (Semmola)[3].

Das *Datiscin*, der gelbe Farbstoff der Blätter des Wasserhanfes, *Datisca cannabina* (Braconnot)[4].

Das *Diosmin*, der Bitterstoff der Buccublätter, *Diosma crenata*, L. (Brandes)[5].

Das *Evonymin*, krystallisirbarer Bitterstoff der Beeren des gemeinen Spindelbaums, *Evonymus europaeus*, L. (Riederer)[6].

Das *Fustin*, der gelbe Farbstoff des Fustikholzes (Preisser)[7].

Das *Geïn*, der Bitterstoff der Wurzel der Nelkenwurz, *Geum urbanum*, L. (Buchner)[8].

Das *Geranin*, Bitterstoff der Wurzel mehrerer Geraniaceen (Müller)[9].

Das *Gratiolin*, der Bitterstoff des Gnadenkrauts, *Gratiola officinalis* (E. Marchand)[10].

Das *Hurin*, der krystallisirbare, scharfe Stoff des Saftes der *Hura crepitans* (Boussingault und Ribero)[11].

Das *Linin*, die krystallisirbare Substanz des Purgirflachses, *Linum catharticum* (Pagenstecher)[12].

---

1) Geiger, Ann. der Chem. u. Pharm. XIV. 206.
2) Saladin, Journ. de Chim. méd. 1833, IX. 388.
3) Semmola, Jahresber. v. Berzelius, Rapport annuel, franz. Ausg. 5. Jahrg.
4) Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. III. 277.
5) Brandes, Archiv der Pharm. XXII. 242.
6) Riederer, Repert. der Pharm. XLIV. 1.
7) Preisser, Journ. f. prakt. Chem XXXII. 161.
8) Buchner, Repert. der Pharm. [2] XXXV. 184.
9) Müller, Archiv der Pharm. XX. 119.
10) Marchand, Journ. de Chim. méd. Oct. 1845. S. 517.
11) Boussingault u. Rivero, Ann. de Chim. et de Phys. XXVIII. 430.
12) Pagenstecher, Repert. der Pharm. [2] XXII. 311; XXIX. 216; XIII. 313; im Auszug: Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 322.

Das *Ligustrin*, Bitterstoff der gemeinen Rainweide, *Ligustrum vulgare* (Polex).

Das *Lupinin*, der Bitterstoff der weissen Feigbohne, *Lupinus albus* (Cassola)[1].

Das *Maticin*, der Bitterstoff der Maticoblätter, *Arthanthe elongata*, Miq., einer peruanischen Pflanze, welche die Einwohner gegen syphilitische Krankheiten benutzen (Hodges)[2].

Das *Menyanthin*, der Bitterstoff des Bitterklee's, *Menyanthes trifoliata*, L. (Brandes)[3].

Das *Monesin*, dem Saponin ähnliche Substanz in der Monesia, der Rinde von *Chrysophyllum glycyphlaeum*, Familie der Sapoteen (Derosne, Henry und Payen)[4].

Das *Mudarin*, in der Wurzel der grossen Schwalbenwurz, *Asclepias gigantea*, L. (Duncan, Fontanelle)[5].

Das *Narcitin*, der brechenerregende Stoff der weissen Narcisse (Jourdain)[6].

Das *Nigellin*, der Extractivstoff des römischen Schwarzkümmels (Reinsch)[7].

Das *Ononin*, krystallisirbare Substanz der Hauhechel, *Ononis spinosa*, L. (Reinsch)[8].

Das *Primulin*, krystallisirbare Substanz der Wurzel der Schlüsselblume, *Primula veris* (Hünefeldt)[9].

Das *Punicin*, der krystallisirbare scharfe Stoff der Granatrinde, *Punica granatum*, L. (Righini)[10].

---

1) Cassola, Journ. de Chim. méd. Nov. 1834; Ann. der Chem. u. Pharm. XIII. 308.

2) Hodges, Philos. magaz. XXV. 202.

3) Brandes, Archiv. der Pharm. XXX. 154.

4) Derosne, O. Henry u. Payen, Journ. de Pharm. XVII. 210; u. Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVII. 352.

5) J. Fontaine, Ann. der Chem. u. Pharm. XVII. 210.

6) Jourdain, Repert. d. Pharm. [2] XXI. 338.

7) Reinsch, Pharm. Centralbl. 1842, S. 314.

8) Reinsch, Repert. d. Pharm. [2] XXVI. 12; XXVIII. 18.

9) Hünefeldt, Journ. f. prakt. Chem. VII. 58.

10) Righini, Journ. de Pharm. [3] V. 298.

Das *Quercin*, die krystallisirbare Substanz der Eichenrinde (Gerber)[1].

Das *Rivulin*, der schleimige Bestandtheil einer Süsswasseralge, *Rivula tubulosa*, D. C. (Braconnot)[2].

Das *Rumicin*, die krystallisirbare Substanz des stumpfblättrigen Ampfers (*Rumex obtusifolius*, L. (Geiger)[3].

Das *Scordeïn*, die gelbe, aromatische Substanz des Knoblauchgamanders, *Teucrium Scordium* (Winckler)[4].

Das *Scutellarin*, der Bitterstoff des seitenblütigen Helmkrauts, *Scutellaria lateriflora* (Cadet de Gassicourt)[5].

Das *Strammonin*, die Krystalle in dem Oele, welches sich bei der Darstellung des Daturin aus den Stechapfelsamen abscheidet.

Das *Tanacetin*, der krystallisirbare Bitterstoff des Rainfarn, *Tanacetum vulgare*, L. (Leroy)[7].

Das *Viscin*, die weiche, elastische Masse des Blütenbodens der Gitterdistel, *Atractylis gummifera*, L. (Macaire)[8].

Aetherische Oele.

§ 2348. Die meisten Pflanzen liefern bei der Destillation mit Wasser flüchtige, riechende, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether mehr oder weniger auflösliche Oele. Diese Oele sind farblos oder gelblich, entzündbar, verbrennen mit hellleuchtender, russender Flamme und erleiden durch Luft und Wasser eigenthümliche Veränderungen. Viele derselben finden sich fertig gebildet in den Pflanzentheilen, so lässt sich das Oel der Citronen- und Pomeranzenschalen durch einfaches Auspressen gewinnen; andere fliessen mit Harzen gemengt aus Bäumen und bilden so, was man Balsame nennt.

---

1) Gerber, Archiv der Pharm. XXXIV. 167; u. Ann. der Chem. u. Pharm. XLVIII. 348.

2) Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. LXX. 206.

3) Geiger, Ann. der Chem. u. Pharm. IX. 310.

4) Winckler, Repert. d. Pharm. XXVIII. 352.

5) Cadet de Gassicourt, Journ. de Pharm. X. 433.

6) Trommsdorff, Archiv d. Pharm. XVIII. 81.

7) Leroy, Journ. de Chim. méd., Juli 1845, S. 357.

8) Virey, Journ. de Pharm. XII. 256. — Macaire, Journ. de Pharm. II. 18; u. Ann. der Chem. u. Pharm. XII. 261. — Nees van Esenbeck u. Clamor Marquart, Ann. der Chem. u. Pharm. XIV. 43.

Allein es giebt auch flüchtige Oele, welche erst durch die Wirkung einer Metamorphose entstehen, welche einer oder mehrere andere nicht flüchtige Bestandtheile in dem Augenblick erleiden, wo die Pflanzentheile mit der Luft in Berührung kommen. Dahin gehört das Bittermandelöl (§ 883), das Oel des schwarzen Senfs (§ 1477), so wie die riechenden Oele, welche bei der Gährung oder Fäulniss einer grossen Zahl von Pflanzenstoffen entstehen. Gewisse Pflanzen, wie das Tausendgüldenkraut, die Schafgarbe, Brennnessel, der Wegerich, im lebenden Zustand völlig geruchlos, liefern nach der Gährung mit Wasser bei der Destillation ätherische Oele von sehr starkem Geruch.

Die Zusammensetzung der ätherischen Oele ist sehr veränderlich. Man hat gefunden, dass sie gewöhnlich Gemenge sind von wenigstens zwei bestimmten Verbindungen: eine, bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, zeigt die Eigenschaften eines Aldehyds, Alkohols oder einer Säure und einer sauerstofffreien Verbindung, lediglich aus Kohlenstoff und Wasserstoff, sehr häufig in demselben Verhältniss wie das Terpentinöl (§ 1875). Bisweilen enthält das Gemenge der Oele kleine Mengen fester Substanzen ähnlich dem Campher (*Stearopten*), so wie veränderliche Mengen von Harz.

Eine kleine Anzahl von ätherischen Oelen enthält Schwefel, wie das Knoblauch-, Meerrettig- und Rettigöl (§ 876, 831).

Schon an der Unbeständigkeit ihres Siedepunktes lässt sich nicht verkennen, dass die ätherischen Oele Gemenge sind. Wenn die Siedepunkte der beiden Verbindungen, aus denen sie bestehen, hinlänglich von einander entfernt sind, so gelingt es zuweilen, die Trennung beider Verbindungen durch fractionirte Destillation zu bewirken; gewöhnlich kocht der Kohlenwasserstoff gegen 160° und die sauerstoffhaltige Verbindung zwischen 200 und 240°. Meistens ist man indessen genöthigt, bei dieser Scheidung seine Zuflucht zu chemischen Mitteln zu nehmen; es leistet in diesem Falle das Aetzkali gute Dienste, indem es die Sauerstoffverbindung bindet, indem es sich damit verbindet, oder dieselbe zersetzt, ohne den Kohlenwasserstoff anzugreifen. Die doppeltschwefligsauren Alkalien verbinden sich gleichfalls mit der Sauerstoffverbindung gewisser ätherischer Oele (z. B. dem des Zimmets, des Kümmels), da die oxydirte Verbindung zur Klasse der Aldehyde gehört.

Die ätherischen Oele sind im Allgemeinen leichter als Wasser;

sind sie schwerer, so zeigt dies die Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Sauerstoff in einem ihrer Bestandtheile an.

Die ätherischen Oele vieler Pflanzenstoffe, z. B. der Linden- und Jasminblüten, lassen sich mit Hilfe von fettem Oel oder Aether ausziehen. Man erhält bei der Destillation dieser Blüten mit Wasser kein ätherisches Oel, entweder, weil sich das Oel bei höherer Temperatur mit Wasser zersetzt, oder weil es so leicht löslich in Wasser ist, dass es sich nicht mehr davon abscheiden lässt. Die Pflanzentheile, welche dieses Verhalten zeigen, liefern oft ätherisches Oel, wenn man das darüber destillirte Wasser mit Kochsalz sättigt.

Der Geruch der Oele scheint in gewissem Verhältnisse zu der Einwirkung zu stehen, welcher sie an der Luft unterliegen. Der grösste Theil davon absorbirt Sauerstoff und man hat gefunden, dass diejenigen, welche sich am schnellsten oxydiren, auch einen sehr starken Geruch haben. Wenn man sauerstofffreie Oele im Vacuum oder in Kohlensäure über frisch gebranntem Kalk destillirt, so erhält man ein vollkommen geruchloses Product, und es ist nach dieser Behandlung schwierig, Citronenöl von Wachholder- oder Terpentinöl zu unterscheiden; aber es genügt, diese Oele einige Zeit der Luft auszusetzen, oder auf Papier auszubreiten, um ihnen den starken Geruch zu ertheilen, welcher sie im natürlichen Zustande charakterisirt. Wenn die Oele älter werden und öfter dabei mit der Luft in Berührung kommen, so verdicken sie sich, werden klebrig und erlangen alle Eigenschaften der Harze. Mehrere Oele, wie die des Zimmets und Kümmels, erzeugen durch Oxydation wirkliche Säuren. Gewöhnlich entsteht auch Kohlensäure bei der Verharzung der ätherischen Oele an der Luft.

Wir haben jene Oele bereits beschrieben, welche sich vermöge ihrer Zusammensetzung und vermöge ihrer Eigenschaften unsern Reihen anschliessen; es folgen nun die übrigen Oele, über welche man chemische Nachweise besitzt.

§ 2349. Das *Wermuthöl* [1]), welches man durch Destillation des Wermuth (*Artemisia Absinthium*, L.) erhält, ist dunkelgrün, fängt bei 180° an zu sieden, aber allmälig erhöht sich sein Siedepunkt, es verdickt sich und geht immer mehr gefärbt über. Man kann es entfärben und reinigen durch mehrmalige Rectification über gebrann-

1) Leblanc, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XVI. 333.

tem Kalk, wenn man das Product auffängt, welches zwischen 200 und 205° übergebt. Das so gereinigte Oel hat nun einen festen Siedepunkt, gegen 205°. Es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Es hat bei 24° ein spec. Gew. von 0,973, im Dampfzustand 5,3.

Das Wermuthöl enthält:

	Leblanc.		$C_{20}H_{16}O_2$
Kohlenstoff	78,8	79,0	78,9
Wasserstoff	10,5	10,7	10,5
Sauerstoff	10,7	10,3	10,6
			100,0.

Diese Analysen weisen dem Wermuthöl die Zusammensetzung des Camphers der Laurineen an.

Die alkalischen Laugen verändern es nicht, Kalikalk scheint es auf trocknem Weg stark anzugreifen. Das Product schwärzt sich stark und ein Theil destillirt unverändert ab.

Die Schwefelsäure löst es kalt mit Färbung; es scheint sich keine gepaarte Verbindung zu erzeugen.

Die Salpetersäure verändert das Oel mit Heftigkeit und bildet ein unkrystallisirbares Oel.

Mehrmals über wasserfreier Phosphorsäure destillirt und dann mit Kalium behandelt, verliert das Oel die Elemente des Wassers und bildet einen Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{14}$, welcher wahrscheinlich identisch ist mit jenem Körper, welcher unter denselben Umständen vom Campher geliefert wird (§ 1867).

§ 2350. Das *Calmusöl*[1]). Die ächte Calmuswurzel (*Acorus Calamus*, L.) enthält ein flüchtiges Oel, welches, wie es scheint, aus einem Kohlenwasserstoff und einer oxydirten Verbindung besteht. Wenn man wenigstens das Oel zu wiederholten Malen mit Wasser destillirt, so erhielt man ein Oel, welches nur $1^1/_2$ Proc. Sauerstoff enthielt; der Antheil, welcher nicht mit dem Wasser überging, war bräunlich, hatte 0,979 spec. Gew., enthielt Harz und kochte bei 260°.

Nach Schnedermann ist die Zusammensetzung der zwei Bestandtheile des Calmusöls:

1) Schnedermann, Ann. der Chem. u. Pharm. XLI. 374.

	Kochend bei 195°	bei 260°
Kohlenstoff	80,82	79,53
Wasserstoff	10,89	10,28
Sauerstoff	8,29	10,19
	100,00	100,00.

Knoblauchöl, s. § 876.
Bittermandelöl, s. § 1477.
Anisöl, s. § 1641.
Assafötidaöl, s. §. 876.
Athamantaöl, s. § 1879.
Badian- oder *Sternanisöl*, s. §. 1641.
Basilicumöl, s. § 1880.
Bergamottöl, s. § 1881.
Borneoöl, s. § 1882.
Birkenöl, s. § 1883.

Das *Haselwurzöl*[1]). Der alkoholische Auszug der Wurzel der Haselwurz (*Asarum europaeum*) enthält ein ätherisches Oel und eine campherartige Substanz, welche den Namen *Asaron* (§ 2279) erhalten hat. Ueber Kalk rectificirt, ist das ätherische Oel gelblich, dick, scharf und von ähnlichem Geruch wie das des Baldrians; es ist leichter als Wasser, etwas in Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol, fetten und ätherischen Oelen. Es enthält eine grosse Menge Camphersubstanz in Auflösung.

Blanchet und Sell fanden in dem ätherischen Oel der Haselwurz:

Kohlenstoff	74,38
Wasserstoff	9,76
Sauerstoff	15,86
	100,00.

Diese Zahlen drücken nicht die Zusammensetzung eines reinen Körpers aus, zeigen jedoch, dass das ätherische Oel mehr Kohlenstoff und Sauerstoff enthalte als die Camphersubstanz.

§ 2351. Das *Cajeputöl*[2]) erhält man durch Destillation der Blätter eines Strauches der molukkischen Inseln, *Cajeputi*, d. h. weisser Baum genannt, wegen seiner weissen Rinde. Es ist die *Melaleuca minor*, D. C. von der Familie der Myrtaceen.

1) Blanchet u. Sell, Ann. der Chem. u. Pharm. VI. 296.
2) Blanchet, Ann. der Chem. u. Pharm. ebd. XIX. 224.

Das Cajeputöl ist gewöhnlich blassgrün, eine Färbung, die zum Theil dem Oel eigen ist, zum Theil von dem Kupfer der Gefässe, worin man es versendet. Es ist sehr dünnflüssig, von ungefähr 0,92 spec. Gew. und ohne saure Reaction. In Masse eingeathmet ist sein Geruch unangenehm; bei starker Vertheilung ist er dagegen ziemlich angenehm, ähnlich dem des Camphers und Rosmarins.

Die Analyse eines Oels von fast constantem Siedepunkt bei 175° ergab Blanchet nachstehende Zahlen:

	Gefunden[1].		$C_{20}H_{18}O_2$
Kohlenstoff	77,90	78,11	77,92
Wasserstoff	11,57	11,38	11,69
Sauerstoff	,,	,,	10,39
			100,00.

Das Cajeputöl des Handels ist oft verfälscht.

Das blaue *Camillenöl*. Man erhält in Deutschland durch Destillation der Blüten der gemeinen Camille (*Matricaria Chamomilla*, L.) ein ätherisches Oel, ziemlich dick, dunkelblau und fast trüb. Es verdickt sich beim Abkühlen auf 0°.

Bornträger hat darin gefunden[2]:

Kohlenstoff	79,85	79,81	79,86
Wasserstoff	10,60	10,69	10,83
Sauerstoff	9,55	9,50	9,31
	100,00	100,00	100,00.

Diese Zahlen drücken sichtlich die Zusammensetzung des Laurineencamphers aus.

Das *römische Camillenöl*, s. §§ 913 und 1884.

Das *Zimmetöl*, s. § 1668.

Das *Capucinerkressenöl*[3] (*Tropaeolum majus*) ist schwefelhaltig und scheint wie das des Senfes durch eine Art Gährung aus den Bestandtheilen der Blüten der Capucinerkresse zu entstehen. Es ist scharf, schwerer als Wasser und siedet gegen 120 bis 130°.

Das *Kümmelöl*, s. §§ 1870 und 1886.

Das *Cascarillöl*[4]) erhält man aus der Cascarillrinde (*Croton*

---

1) Altes Atomgewicht des Kohlenstoffes.

2) Wöhler, Ann. der Chem. u. Pharm. XLIX. 244.

3) S. Cloez, Recueil des trav. de la Société d'émul. pour les Sciences pharmac. Januar 1847 S. 36.

4) Völckel, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXV. 306.

eleuteria, Sw.), es ist gelb, leichter als Wasser, bisweilen grün oder blau, von starkem Geruch und aromatisch bitterem Geschmack. Nach den Analysen von Völckel scheint es ein Gemenge eines sauerstoffhaltigen, wenig flüchtigen Oels und eines mehr flüchtigen Kohlenwasserstoffs, welcher wahrscheinlich die Zusammensetzung des Terpentinöls hat.

Das *Cassiaöl*, s. § 1668.

§ 2352. Das *Cederöl*[1]. Das virginische Cederholz liefert ein festes, weiches ätherisches Oel, bisweilen schwach gefärbt, welches ein Gemenge von zwei Verbindungen ist: Die eine ist Kohlenwasserstoff, flüssig und heisst *Cedren*, $C_{30}H_{24}$, die andre sauerstoffhaltig und fest, $C_{30}H_{26}O_2$.

Um die feste Verbindung zu erhalten, befreit man das rohe Oel durch Destillation von fremden Stoffen und presst das Destillat durch Leinwand; dadurch wird der grösste Theil des flüssigen Oels abgeschieden. Doch muss man das Product nochmals mit gewöhnlichem Alkohol krystallisiren, der das flüssige Oel weit leichter auflöst, so dass es in der Mutterlauge bleibt.

Das feste Cederöl erscheint als krystallinische Masse von merkwürdiger Schönheit und Glanz; sein aromatischer Geruch erinnert an den der Contébleistifte; der Geschmack ist nicht sehr entwickelt. Es schmilzt bei 74° und kocht bei 282°; das spec. Gew. des Dampfes wurde = 8,4 gefunden. Es löst sich sehr wenig in Wasser und leicht in heissem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten in Krystallnadeln von Seidenglanz abscheidet.

Es enthält:

	Walter			$C_{30}H_{26}O_2$
Kohlenstoff	80,59	80,77	81,00	81,08
Wasserstoff	11,32	11,80	11,80	11,71
Sauerstoff	,,	,,	,,	7,21.

Nach diesen Resultaten[2] ist das feste Cederöl isomer mit dem Cubebencampher (§ 1890).

Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, zersetzt sich das feste Cederöl in Wasser und Cedren.

---

1) Walter, Ann. de Chim. et de Phys. [3] I. 498; VIII. 354.

2) Walter hatte anfangs die Formel $C_{32}H_{26}O_2$, dann $C_{32}H_{28}O_2$ angenommen. Mir scheinen diese Formeln nicht annehmbar.

Wenn man Phosphorchlorid darauf einwirken lässt, so erhält man einen aromatischen Körper, der noch nicht analysirt wurde.

Die concentrirte Schwefelsäure färbt sich stark damit und bildet ein nach Ambra riechendes Oel.

Das *Cedren* erhält man leicht, wenn man das feste Cederöl in einer Retorte mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt. Man setzt letztere in kleinen Portionen zu, um eine zu starke Erhöhung der Temperatur zu vermeiden. Die Phosphorsäure färbt sich schwarz und verwandelt sich in eine pechartige Masse, während das Cedren oben auf schwimmt. Man reinigt es durch einigémal wiederholte Destillation über wasserfreie Phosphorsäure oder Kalium.

Es hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, welcher in nichts dem des krystallisirten Cederöls gleicht; sein Geschmack ist anfangs schwach, nimmt aber bald zu, wird anhaltend und pfefferartig. Es kocht bei 237°, hat 0,984 spec. Gew. bei 14°,5; in Dampfform 7,9.

Es enthält:

	Walter.		$C_{30}H_{24}$
Kohlenstoff	87,7	88,0	88,2
Wasserstoff	11,7	12,0	11,8
	100,0	100,0	100,0.

Der flüchtige Theil, den man beim Auspressen des Cederöls erhält, besitzt dieselben Eigenschaften wie das Cedren; nur der Geruch ist etwas angenehmer.

Citronenöl, s. § 1887.

Löffelkrautöl, s. § 883.

Copaivaöl, s. § 1888.

Corianderöl, s. § 1888ᵃ.

Kressenöl, s. § 876.

Cubebenöl, s. § 1889.

Römischkümmelöl, s. § 1848 u. 1867.

Das *Dahliaöl*. — Die Knollen der *Dahlia pinnata* liefern ein ätherisches Oel, leichter als Wasser, welches sich an der Luft leicht verharzt. In Wasser verdichtet es sich mit der Zeit und scheidet Krystalle ab, welche, wie es scheint, Benzoesäure sind [1]).

---

1) Payen, Journ. de Pharm. IX. 384.

Elemiöl, s. § 1891.
Erisymumöl, s. § 883.
Estragonöl, s. § 1641.
Fenchelöl, s. § 1641.
Gaultheria, s. § 1606 u. 1892.
Wachholderöl, s. § 1892ᵃ.

Das *Geraniumöl*. — Mehrere Geraniaceen (namentlich *Pelargonium capitatum*, Ait., *P. roseum* u. *P. odoratissimum*, Willd.) liefern bei der Destillation ein Oel, welches eine Camphersubstanz, krystallisirt in Nadeln und schmelzbar bei 18° liefert. Dieses Oel, dessen Geruch ziemlich angenehm ist, wurde einigemal zur Verfälschung des Rosenöls angewendet.

Nelkenöl, s. § 1893.
Gomartöl, s. § 1894.

Das *Hedwigiaöl*[1]) erhält man durch Destillation des Harzes der *Hedwigia balsamifera* mit Wasser. Es ist schwerer als Wasser, gelblich, von dem Terpentinöl ähnlichem Geruch und brennendem Geschmack. In der Kälte färbt es sich mit Salpetersäure roth; in der Wärme bildet es damit ein gelbes Harz. Mit Salzsäure nimmt es eine kirschrothe Farbe an. Es löst sich in 4 Theilen Alkohol und in allen Verhältnissen in Aether.

Lorbeeröl, s. § 1895.

§ 2353. Das *Lavendelöl*[2]). — Der Lavendel (*Lavendula Spica*, L.) giebt ein gelbliches Oel von starkem Geruch und scharf aromatischem Geschmack. Dieses Oel röthet Lackmus und enthält in wechselndem Verhältniss eine krystallinische Substanz von der Zusammensetzung des Laurineencamphers (Dumas).

Der flüssige Theil des Lavendelöls besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge von zwei Verbindungen, wovon die eine die Zusammensetzung des Terpentinöls hat. Die Analyse von Kane über das bei 185—187° siedende Oel hat keine constanten Zahlen ergeben.

Das *Spiköl* (*Spica latifolia*, Ehrb.) hat viele Aehnlichkeit mit dem Lavendelöl und enthält wie jenes viel Camphersubstanz.

---

1) Bonastre, Journ. de Pharm. XII. 488.

2) Saussure, Ann. der Chem. u. Pharm. III. 163. — Kane, ebend. XXII. 287.

Das *Macisöl*. — Die sogenannte Muscatblüte oder Macis ist die Hülle der Muscatnuss (*Myristica moschata*) und liefert bei der Destillation mit Wasser ein wohlriechendes Oel von ungefähr 0,92 spec. Gew. Es besteht aus einem leichten Oel und einer Camphersubstanz, schwerer als Wasser und schmelzbar unter 100°. Mulder[1]) fand in letzterer:

Kohlenstoff	62,1	62,2
Wasserstoff	10,6	70,5
Sauerstoff	,,	,,

Dieser Campher sublimirt allmälig bei 112° in feinen Nadeln. Er löst sich leicht in siedendem Wasser, sowie in Alkohol, Aether, Aetzkali und Salpetersäure. Concentrirte Schwefelsäure färbt ihn schön roth.

Majoranöl, s. Origanumöl § 2356.

Das *Mutterkrautöl*[2]) liefern die krautartigen Theile des Mutterkrautes (*Matricaria Parthenium*, L.). Es besteht aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoff und sauerstoffhaltigem Oel, welches eine beträchtliche Menge Campher gelöst enthält (§ 1943, *β*).

Sein Siedepunkt schwankt zwischen 160° u. 220°.

§ 2354. Das *Pfeffermünzöl*. — Das Oel der amerikanischen Pfeffermünze (*Mentha piperita*, L.) gesteht bei einer dem Nullpunkt nahen Temperatur und liefert dabei Krystalle[3]) (*Münzecampher*), welche sich von der darüber stehenden Flüssigkeit trennen lassen[4]). (Die Oele von *Mentha viridis* und *M. Pulegium* (Poley) werden in der Kälte nicht fest).

Die Krystalle, zwischen Filtrirpapier ausgepresst, sind farblos, schmelzbar bei 28°, flüchtig ohne Zersetzung. Sie kommen bei 208° zum Kochen; die Dichtigkeit des Dampfes wurde gefunden = 5,82.

1) Mulder, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXI. 67.

2) Dessaignes u. Chautard, Journ. de Pharm. XIII. 241.

3) Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. L. 232. — Blanchet u. Sell, Ann. der Chemie u. Pharm. VI. 293. — Walter, Ann. de Chim. et de Phys. LXXII. 83.

4) Man kennt die Zusammensetzung dieses Oels nicht genau. Kane hat (Ann. der Chem. u. Pharm. XXXII. 285) einige Analysen der Oele von *Mentha piperita*, *viridis*, *Pulegium* mitgetheilt, allein sie scheinen mit Gemengen gemacht zu sein. Das Oel von *M. Pulegium* kochte zwischen 182 und 188° und zeigte die Zusammensetzung des Laurineencamphers.

Sie sind wenig auflöslich in Wasser, aber leicht, auch in der Kälte, in Holzgeist, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, weniger in Terpentinöl. Ihre Zusammensetzung [1]) wird durch die Formel $C_{20} H_{20} O_2$ ausgedrückt nach folgenden Analysen:

	Dumas.	*Blanchet u. Sell.*		*Walter.*		Berechnet.
Kohlenstoff	76,5	76,4	76,3	76,0	76,6	76,9
Wasserstoff	13,1	11,9	13,0	12,6	12,8	12,8
Sauerstoff	„	„	„	„	„	10,3
						100,00.

Das Pfeffermünzöl absorbirt viel Chlorwasserstoffgas unter Umwandlung in eine dicke Masse, welche das Wasser zersetzt. Mit Salpetersäure erzeugt es eine eigenthümliche Säure, die noch nicht untersucht ist.

Wenn man in der Kälte 1 Theil Oel mit 2 Th. Schwefelsäure zusammenreibt, so erhält man eine halbflüssige Masse von schön blutrother Farbe, die das Wasser zersetzt unter Wiederherstellung des Oels. Wenn man das Gemenge im Wasserbad erhitzt, so entsteht eine gewisse Menge Menthen und zugleich eine gepaarte Säure.

Wasserfreie Phosphorsäure verwandelt das Oel in Menthen:

$$\underset{\text{Pfeffermünzöl.}}{C_{20} H_{20} O_2} = 2\,HO + \underset{\text{Menthen.}}{C_{20} H_{18}}$$

Die Einwirkung des Chlors auf das Oel bewirkt die Bildung verschiedener Producte je nach den Umständen, unter denen man arbeitet, entweder im Dunkeln, oder im Sonnenlicht. Walter hat zwei Flüssigkeiten untersucht, die Gemenge zu sein schienen von mehr oder weniger gechlorten Substitutionsproducten (mit 2, 3, 5 und 6 Atomen Chlor).

Aetzkali greift das Oel nicht an. Das Kalium verwandelt es in eine teigige Masse, die das Wasser zersetzt.

Wenn man das Oel mit Phosphorchlorid schmilzt, so ist die Einwirkung sehr lebhaft; bei der Destillation geht zuletzt ein Oel von schwachem Ambrageruch über, welches man mit Wasser schüttelt und über eine neue Portion Phosphorchlorid rectificirt. So erhält man ein sehr blassgelbes Product, leichter als Wasser, aber

1) Diese Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Wasserstoffrutyls (Rautenöl § 1204).

schwerer als Alkohol. Sein Geruch erinnert an den der Muscatblüten. Es löst sich etwas in Wasser, aber weit leichter in Alkohol, Es kocht gegen 204°, indem es sich schwärzt und Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Das Kalium greift es mit Heftigkeit an. Sehr concentrirte Auflösung von Aetzkali in Alkohol bleibt ohne Einwirkung darauf, selbst beim Kochen. Es scheint $C_{20}H_{19}Cl$ zu enthalten nach folgenden Analysen:

	Walter.				Berechnet.
Kohlenstoff	69,5	68,0	69,2	68,8	68,7
Wasserstoff	10,3	10,4	10,6	10,6	10,8
Chlor . .	20,9	,,	,,	,,	20,5
					100,0.

Wenn die Formel, die wir angenommen, richtig ist, so müsste man die Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Pfeffermünzöl durch folgende Gleichung ausdrücken [1]:

$$C_{20}H_{20}O_2 + PCl_5 = PCl_3O_2 + HCl + C_{20}H_{19}Cl.$$

§ 2355. Das *Menthen* [2], $C_{20}H_{18}$ ist ein Kohlenwasserstoff, welcher durch die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf festes Münzenöl entsteht.

Man schmilzt zu seiner Darstellung das Oel in einer tubulirten Retorte, fügt so lange wasserfreie Phosphorsäure zu, bis sie in schwachem Ueberschuss ist; destillirt hierauf die Masse und rectificirt das Destillationsproduct von neuem über dieselbe Säure.

Das Menthen ist durchsichtig, sehr flüssig, von angenehmem Geruch und kühlem Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, kocht bei 163°, hat in flüssigem Zustand 0,851 spec. Gewicht, in Dampfform 4,93—4,95.

Die Analyse dieses Kohlenwasserstoffes hat nachstehende Zahlen ergeben:

	Walter.			
Kohlenstoff	86,5	86,3	86,4	86,95
Wasserstoff	13,0	12,9	12,7	13,05
				100,00.

1) Walter nimmt an, dass bei diesem Process Phosphorchlorür entstehe und giebt dem Product die Formel $C_{20}H_{18}Cl$, die mir nicht zulässig erscheint.

2) Walter (1839), a. a. O.

Das Kalium greift das Menthen nicht an. Die Schwefelsäure übt in der Kälte keine Einwirkung darauf aus. Chlor verwandelt es in einen durch Substitution abgeleiteten gechlorten Körper. Salpetersäure verwandelt es zuletzt in eine ölige Säure, auflöslich in Wasser und Alkohol, die noch nicht studirt worden ist.

Das *Quintichlormenthen*, $C_{20} H_{13} Cl_5$ ist das Product der Einwirkung des Chlors auf Menthen. Trocknes Chlor greift das Menthen sehr lebhaft an; zuerst färbt sich das Gemenge grün, dann gelb. Wenn man aufhört, Chlor einzuleiten, wenn die Entwicklung von Salzsäure nachlässt, so erhält man eine syrupartige Flüssigkeit von gelber Farbe, dichter als Wasser. Dieses Product löst sich kalt in Alkohol und Holzgeist, leichter jedoch in Aether und Terpentinöl. Concentrirte Schwefelsäure färbt es intensiv roth.

Hopfenöl, s. § 1895.

Das *Ysopöl*[1]) ist frisch bereitet farblos, färbt sich aber an der Luft gelb und verharzt sich allmälig. Es ist leichter als Wasser. Es beginnt bei 160° zu kochen; aber der Siedepunkt steigt auf 180°, zu gleicher Zeit bräunt sich das Oel.

Portionen des Oels, bei verschiedenen Temperaturen aufgefangen, ergaben:

	Stenhouse.		
	bei 160°	bei 167°	bei 180°
Kohlenstoff	84,16	81,29	80,31
Wasserstoff	11,05	10,95	10,45
Sauerstoff	4,82	7,76	9,24
	100,00	100,00	100,00.

Vorstehende Zahlen drücken offenbar die Zusammensetzung eines Gemenges von mindestens zwei Oelen aus.

Das *Jasminöl* findet sich in kleiner Menge in den Blüthen des Jasmin (*Jasminum officinale*). Man erhält es, wie das Rosenöl, indem man die frischen Bluten mit fettem Oel behandelt. Es scheidet bei 0° ein weisses, in glänzenden Nadeln krystallisirtes Stearopten ab, geruchlos, von campherartigem Geschmack, schmelzbar bei 12,5, leichter als Wasser, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Oelen. Diese Krystalle erhitzen sich schwach mit Jod, indem sie eine rothe Verbindung bilden, die allmälig eine

1) Stenhouse, Ann. der Chem. u. Pharm. XLIV. 310.

grasgrüne Farbe annimmt. Salpetersäure löst sie leicht auf; Salzsäure und Schwefelsäure lösen sie nur zum Theil auf. Sie sind unauflöslich in Essigsäure; Kalium oxydirt sich damit nicht.

§ 2356. *Senföl*, s. § 883.

Myrrhenöl, s. Myrrhe § 1939.

Neroliöl, s. § 1896.

Olibanumöl, s. Weihrauch oder Olibanum § 1936.

Pomeranzenöl, s. § 1896.

Das *Origanumöl*[1]) oder Dostenöl (*Origanum vulgare*, L.) ist leichter als Wasser und enthält eine Art Campher in beträchtlicher Menge. Es siedet nach der Rectification bei 161° fast constant und scheint die Zusammensetzung des Terpentinöls zu haben (Kane fand darin 86,71 — 86,1 Kohlenstoff; 11,1 — 11,4 Wasserstoff und ungefähr 2 Proc. Sauerstoff, letzterer wahrscheinlich von einer kleinen Menge Campher herrührend).

Mulder hat den Campher des Majoran (*Origanum majorana*, L.) untersucht. Er ist hart, farb- und geruchlos, schwerer als Wasser, schmilzt in der Wärme und sublimirt ohne Rückstand. Er ist löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Salpetersäure und Schwefelsäure; Schwefelsäure färbt ihn roth.

Er enthält:

	Mulder.	
Kohlenstoff	60,0	60,0
Wasserstoff	10,7	10,7
Sauerstoff	,,	,,

Das *Osmitopsisöl*[2]) von *Osmitopsis astericoides* ist eine aromatische Pflanze aus der Familie der Compositen, welche in der Umgebung der Capstadt wächst. Man bereitet daraus ein wesentliches Oel, welches tonische, krampfstillende und auflösende Eigenschaften hat.

Dieses Oel ist grünlichgelb, von brennendem Geschmack, durchdringendem, wenig angenehmem Geruch, der an den des Camphers und des Cajeputöls erinnert. Sein spec. Gewicht ist 0,931. Es reducirt die ammoniakalische Lösung des Silbernitrats bei längerem Kochen.

---

1) Kane, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXII. 285.

2) Stenhouse, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIX. 214.

Der Destillation unterworfen, fängt es an bei 130° zu kochen und kommt in regelmässiges Sieden zwischen 176 und 178°. Von dieser Temperatur bis 188° geben zwei Drittel des Oels über; das Thermometer steigt sodann allmälig auf 208° und eine kleine Menge Campher sublimirt sich an den Wänden der Retorte.

Der zwischen 178 und 182° aufgefangene Theil ergab bei der Analyse:

	Stenhouse.	$C_{20} H_{18} O_2$
Kohlenstoff	77,36	77,92
Wasserstoff	11,53	11,69
Sauerstoff	,,	10,39.
		100,0.

Nach vorstehender Analyse enthielt das Osmitopsisöl ein Oel, welches dieselbe Zusammensetzung wie der Borneocampher hat (§ 1942), das Cajeputöl (§ 2351), etc.

Das *Petersilienöl* [1]). Wenn man Petersiliensamen mit Wasser destillirt, so verdichten sich zwei Oele, das eine etwas leichter, das andere etwas schwerer als Wasser.

Nach Blanchet und Sell verdichtet sich das schwere Oel, frisch bereitet, in Berührung mit Wasser innerhalb einiger Tage, indem es Krystalle liefert, die man durch Auflösung in Alkohol reinigen kann. Die alkoholische Lösung scheidet sechsseitige Prismen oder Nadeln ab, schmelzbar bei 30°, die sich bei 21° verdichten und bei ungefähr 300° sieden, indem sie sich dabei färben. Diese Krystalle enthalten:

	Blanchet u. Sell.		$C_{20} H_{10} O_6$ (?)
Kohlenstoff	65,0	64,2	66,7
Wasserstoff	6,4	6,4	6,7
Sauerstoff	,,	,,	26,6
			100,0.

Löwig und Weidmann weisen dem leichten Oele (zwischen 160 und 170° kochend) die Zusammensetzung des Terpentinöls an. Sie erwähnen die angeführten Krystalle nicht, zeigen aber im Petersilienöl die Gegenwart einer harzigen Substanz ($C_{24} H_{16} O_6$) an, welche nach Rectification des leichten Oels in der Retorte bleibe.

---

1) Blanchet u. Sell, Ann. der Chem. u. Pharm. VI. 301. — Löwig u. Weidmann, Poggend. Ann. XLVI. 53; im Auszug: Ann. der Chem. u. Pharm XXXII. 283.

Das *Pappelöl*[1]) erhält man durch Destillation der noch ungeöffneten Blumen von *Populus nigra*. Es ist farblos, von angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Es ist schwerer als Wasser.

Pfefferöl, s. § 1898.

Rettigöl, s. § 876.

Meerrettigöl, s. § 883.

Spiräaöl, s. § 1574.

Das *Rosmarinöl*[2]) von *Rosmarinus officinalis* enthält wechselnde Verhältnisse von Campher; sein spec. Gewicht wechselt nach der Jahreszeit, in welcher die Pflanze zur Destillation gesammelt wurde. Das Oel scheint ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffes und eines sauerstoffhaltigen Oels zu sein.

Concentrirte Schwefelsäure schwärzt das Rosmarinöl; durch Sättigung des Gemenges mit Kalk erhält man ein eigenthümliches Salz. Wenn man das Gemenge von Oel und Schwefelsäure destillirt, so entsteht ein empyreumatisches Oel vom Knoblauchgeruch des Mesitylens (§ 469.) Das Rosmarinöl hat ein spec. Gewicht von 0,807, kocht bei 173° und hat die Zusammensetzung des Terpentinöls (Kane).

§ 2357. Das *Rosenöl*[3]) wird hauptsächlich in Persien, Indien und Tunis aus mehreren sehr stark riechenden Rosenarten, wie *Rosa centifolia*, *Rosa damascena*, *Rosa moschata*, dargestellt. Es ist gelb, dick und gesteht in der Kälte zur butterartigen Masse aus durchsichtigen, farblosen, glänzenden Blättchen; diese Masse wird nicht unter 28 bis 30° wieder ganz flüssig. In zertheiltem Zustand ist der Geruch sehr angenehm, aber in Masse eingeathmet, verursacht es Kopfschmerzen. Sein spec. Gewicht ist 0,87. Das Oel ist ein Gemenge von Campher und sauerstoffhaltigem, noch nicht untersuchtem Oel in wechselndem Verhältniss.

Der Campher ist sehr wenig löslich in Alkohol, leicht löslich dagegen in Aether und ätherischen Oelen. Er bildet bei 35° schmelzbare Blättchen und kocht zwischen 280 und 300°.

---

1) Pellerin, Journ. de Pharm. VIII. 428.

2) Kane, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXII. 284.

3) Th. de Saussure, Ann. de Chim. et de Phys. XIII. 337. — Blanchet, Ann. der Chem. u. Pharm. VII. 154.

Es enthält Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse des ölbildenden Gases (Saussure, Blanchet und Sell), ist in Aetzkali und Essigsäure löslich; Salzsäure und Salpetersäure greifen es nur wenig an.

Es wird im Handel oft mit Geraniumöl verfälscht.

Guibourt[1]) hat drei Mittel angegeben, um diesen Betrug zu erkennen: das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure, welche die Reinheit und Lieblichkeit des Geruchs des Rosenöls in nichts verändert und im Geraniumöl einen starken und unangenehmen Geruch entwickelt, welcher kleine Quantitäten davon erkennen lässt; wenn man es ferner dem Joddampf aussetzt, welcher das Rosenöl nicht bräunt, dagegen dem Geraniumöl eine sehr intensiv braune Färbung ertheilt; endlich die Einwirkung von salpetrigsaurem Gas, welches das Rosenöl dunkelgelb, das Geraniumöl dagegen apfelgrün färbt.

Rautenöl, s. § 1204.

Sabinaöl, s. § 1898.

Das *Safranöl*[2]). — Die Narben von *Crocus sativus* liefern durch Destillation mit Wasser ein gelbes dünnflüssiges Oel, schwerer als Wasser, von bitter scharfem Geschmack. Es wandelt sich allmälig in eine weisse krystallinische Masse um, die leichter ist als Wasser.

§ 2358. Das *Sassafrasöl*[3]) ist das ätherische Oel des *Laurus Sassafras*, besitzt eine blassgelbe Farbe, einen eigenthümlichen Geruch, der an den des Fenchels erinnert; sein Geschmack ist scharf, das spec. Gewicht 1,09. Der Destillation unterworfen, beginnt es gegen 115° Dämpfe zu entwickeln; der Siedepunkt erhebt sich hierauf rasch auf 228°, wo er stationär bleibt; in der Retorte bleibt ein leicht braungelb gefärbter Rückstand.

Es ist ein Gemenge von zwei Substanzen. Wenn man es in eine Frostmischung (12 Th. Eis, 5 Th. Kochsalz und 5 Th. salpetersaures Ammoniak) bringt, so erfüllt es sich mit voluminösen Krystallen, welche $C_{20}H_{10}O_4$ enthalten; diese ergaben bei der Analyse:

---

1) Guibourt, Journ. de Pharm. XV. 345.

2) Bouillon-Lagrange u. Vogel, Ann. de Chim. LXXX. 195.

3) Saint-Evre, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XII. 107.

	Saint-Evre.			Berechnet.
Kohlenstoff	73,86	73,94	73,83	74,07
Wasserstoff	6,61	6,24	6,29	6,17
Sauerstoff	,,	,,	,,	19,76
				100,00.

Die Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes ergab die Zahlen 5,951—5,856—5,800.

Wenn man Brom auf Sassafrasöl giesst, so entsteht eine sehr lebhafte Reaction; reichliche Dämpfe von Bromwasserstoffsäure entwickeln sich, und im Augenblick, wo sie aufhören, erstarrt das Oel plötzlich und verwandelt sich in eine krystallinische Masse von der Zusammensetzung $C_{20} H_{2} Br_{8} O_{4}$.

Die Wirkung des Chlors ist nicht so deutlich wie die des Broms. Nach Faltin [1]) entwickelt sich viel Chlorwasserstoffsäure und man erhält eine klebrige Masse, welche mit Kalkmilch neutralisirt eine kleine Quantität Laurineencampher liefert. (Wahrscheinlich rührt die Bildung desselben von einer flüssigen Substanz her, welche mit den Krystallen das Sassafrasöl bildet.)

Nach Saint-Evre kann man das Sassafrasöl über wasserfreie Phosphorsäure, Chlorzink, Kalium oder ein Gemenge von Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali destilliren, ohne dass es angegriffen wird (?).

Wasserfreie oder concentrirte Schwefelsäure greift das Oel heftig an, oft bis zur Entzündung. Es entsteht ein rothes Harz, begleitet von einer Ablagerung von Kohle; wenn man mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt sättigt, erhält man ein harzähnliches Salz.

Rauchende Salpetersäure entzündet das Oel, die gewöhnliche Säure erzeugt ein gelbes Harz; verdünnte Säure bildet ziemlich schnell Oxalsäure.

Phosphorsuperchlorid greift das Oel lebhaft an; es entwickeln sich Ströme von Chlorwasserstoffsäure und wenn man das Product im Oelbad destillirt, erhält man bei 238° eine ölige Flüssigkeit, welche Phosphoroxychlorür in Auflösung hält, wovon man sie durch Waschen befreit. Man reinigt das Product durch Destillation über Massicot

1) Wöhler, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVII. 376.

in einem Strom von Kohlensäure. Saint-Evre ertheilt diesem Product die Formel $C_{20}HCl_9O_4$.

Wenn man das Oel einem fortgesetzten Strom von schwefligsaurem Gas unterwirft, so wird es gelb, erhitzt sich dann, geht hierauf in's Grüne über, um sich dann bleibend orangegelb zu färben. Man sieht, dass sich Schwefel abscheidet und die Flüssigkeit, der Ruhe überlassen, scheidet sich in zwei Schichten von ungleicher Dichtigkeit; die obere besteht aus nicht zersetztem Oel, die untere besteht aus einem neuen Oel, welches bei 235° destillirt und nach Saint-Evre $C_{20}H_{10}O_6$ (?) enthält.

Wenn man das Sassafrasöl durch eine rothglühende Röhre oder auf Kalikalk leitet, so entsteht Naphthalin und Phenylsäure.

§ 2359. Das *Salbeiöl* ist ein Gemenge von wenigstens zwei Oelen, wovon das eine ein Kohlenwasserstoff ist.

Wenn man es mit verdünnter Salpetersäure kocht, entwickelt es Dämpfe, die auf kalten Flächen eine krystallinische Substanz absetzen von Geruch und Zusammensetzung des officinellen Camphers $C_{20}H_{16}O_2$ (Rochleder[1])).

Das *Wurmsamenöl,* welches man durch Destillation des Wurmsamens mit Wasser erhält, ist ein sauerstoffhaltiges Oel, welches zum grösseren Theil aus einem Oel α besteht, welches bei 175° kocht, nebst einer kleinen Menge eines Oels β, welches weniger flüchtig und leichter veränderlich durch die Hitze ist.

α. Ueber Kalihydrat rectificirt, erhält ersteres Oel einen angenehmeren Geruch als das rohe Oel, besitzt eine Dichtigkeit von 0,919 bei 20° und enthält:

	Völckel[2]).			$C_{24}H_{20}O_2$
Kohlenstoff	79,90	79,74	79,87	80,00
Wasserstoff	11,32	11,30	11,32	11,11
Sauerstoff	,,	,,	,,	8,89
				100,00.

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Erhitzung; die Auflösung ist gefärbt und entwickelt allmälig schweflige Säure. Con-

1) Rochleder, Ann. der Chem. u. Pharm. LXIV. 4.

2) Völckel, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVIII. 110; LXXXVII. 312; LXXXIX. 358.

centrirte Salpetersäure greift es lebhaft an unter Verharzung; verdünnte verharzt es gleichfalls und bildet Oxalsäure. Gasförmige Chlorwasserstoffsäure wird von dem Oel lebhaft absorbirt, indem es Krystalle bildet, welche bei Zutritt der Luft rasch verwittern.

β. Was das andere, weniger flüchtige Oel betrifft, so enthält es weniger Kohlenstoff (77,8 — 76,7) und weniger Wasserstoff (10,46 — 10,83) als das bei 175° siedende Oel.

γ. Völckel giebt den Namen Cynen einem Kohlenwasserstoff, den man erhält, wenn man das Wurmsamenöl wiederholt über wasserfreie Phosphorsäure destillirt: ein Theil des Oels verharzt sich dann, während ein anderer Theil sich in ein schweres, wenig flüchtiges Oel verwandelt. Man trennt das Cynen von diesem letzteren, indem man die Masse mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, welche das wenig flüchtige Oel verändert und auflöst, während das Cynen oben aufschwimmt.

Das Cynen bildet ein flüssiges, farbloses, an der Luft unveränderliches Oel von eigenthümlichem, an den des Wurmsamens erinnerndem Geruch; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, kocht zwischen 173 u. 175° und hat ein spec. Gewicht von 0,825 bei 16°.

Es enthält:

	Völckel.		$C_{24}H_{18}$
Kohlenstoff	88,70	88,79	88,89
Wasserstoff	11,14	11,13	11,11
			100,00.

Nach diesen Analysen enthält das Cynen die Elemente des sauerstoffhaltigen Oels *α* minus 2 HO.

Die concentrirte Schwefelsäure greift das Cynen nicht an, die rauchende löst es unter Bildung einer gepaarten Verbindung. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Wärme heftig darauf ein unter Bildung eines Oels, schwerer als Wasser.

Das *Ulmariaöl*, s. § 1574.

Das *Rainfarrenöl*[1]) aus dem Rainfarren (*Tanacetum vulgare*) ist ein blassgelbes oder goldgelbes Oel; es ist grün, wenn die Pflanze auf fettem, trocknem Boden gewachsen war. Sein Geruch ist stark

1) Persoz, Compt. rend. de l'Acad. XIII. 433.

und widerlich, der Geruch bitter scharf. Es hat ein spec. Gewicht von 0,931.

Mit Chromsäure behandelt, liefert es eine krystallinische Substanz, identisch mit dem Laurineencampher.

Das *Theeöl*[1]) ist leichter als Wasser, besitzt den Theegeruch in hohem Grad und wirkt so stark betäubend, dass es in gewisser Menge als Gift wirken kann. Es gesteht leicht.

In Verbindung mit Tannin wirkt es diuretisch. Der grössere Theil dieses Oels verflüchtigt sich beim Trocknen der Theeblätter.

Das *Thujaöl*[2]) vom gemeinen Lebensbaum (*Thuja occidentalis*) ist leichter als Wasser, fängt bei 190° an zu sieden und scheint ein Gemenge von zwei sauerstoffhaltigen Oelen zu sein.

Schweizer hat nachstehende Zahlen bei der Analyse von drei bei verschiedenen Temperaturen aufgefangenen Portionen Oel erhalten:

	bis 193°	von 193 bis 197°	von 197 bis 206°
Kohlenstoff	71,00	70,55	76,13
Wasserstoff	10,61	10,76	10,67
Sauerstoff	18,39	18,69	13,20
	100,00	100,00	100,00.

Kalihydrat färbt das Oel sogleich dunkelbraun; wenn man das Gemenge destillirt, so geht ein Theil des Oels ohne Veränderung über, während ein andrer Theil sich verharzt. Ein Theil des Oels, welcher fünfmal über Kalihydrat rectificirt wurde, ergab die nachstehenden Zahlen:

Kohlenstoff	78,87
Wasserstoff	10,98
Sauerstoff	10,15
	100,00.

Wenn man die dunkel gefärbte Substanz, welche nach der Destillation in der Retorte zurückbleibt, mit Wasser behandelt, so scheidet sich eine harzige Masse ab und man erhält eine alkalische Flüssigkeit, welche Carvacrol (§ 1871) in Auflösung hält, das man durch eine Säure in Freiheit setzen kann.

---

1) Mulder, Ann. der Chem. u. Pharm. XXVIII. 318.

2) Schweizer, Journ. f. prakt. Chem. XXX. 376 und Ann. der Chem. u. Pharm. LII. 398.

In der Wärme greift Jod das Thujaöl lebhaft an. Es entwickelt sich Jodwasserstoffsäure und man erhält bei der Destillation ein öliges Gemenge, welches einen Kohlenwasserstoff enthält, leichter als Wasser (*Thujon*), welcher zwischen 165 und 175° kocht, und einen andern Kohlenwasserstoff, gelblich und dick, ähnlich dem Colophen (§ 1876).

Concentrirte Schwefelsäure verharzt das Thujaöl.

Thymianöl, s. § 1868 u. 1900.

Toluöl, s. § 1899.

Baldrianöl, s. § 1061^b u. 1901.

Das *Grasöl*. Der Vetiver des Handels ist die Wurzel einer Graminee, dem *Andropogon muricatus* nach Retz, welche in Indien dazu benützt wird, die Zimmer zu parfümiren, Geräthe und Zeuge vor Insecten zu schützen. Man bedient sich zu diesem Zwecke auch der Wurzeln und Blätter mehrerer andrer wenig bekannter Andropogonarten, wie *Andropogon nardus*, *L.*, *A. Iwarancusa etc.*

Stenhouse[1]) hatte das aus der letzten Art erhaltene Oel untersucht. Es hatte einen angenehm aromatischen Geruch, an den des Rosenöls erinnernd, war leichter als Wasser und wurde leicht verharzt. Es fing bei 147° zu sieden an, allein dieser Siedepunkt erhob sich allmälig auf 160°, wo er eine Zeit lang stationär blieb, um dann noch höher zu steigen. Es bestand aus einem sauerstoffhaltigen Oel und einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Terpentinöls.

Das *Zittweröl* erhält man aus der Zittwerwurzel (*Curcuma Zedoaria*). Es ist gelb, dick, trüb und hat einen campherartigen Geruch und Geschmack. Es löst sich in Alkohol und Aether und besteht aus zwei Oelen, wovon das eine schwerer und das andere leichter als Wasser ist.

Harze.

§ 2360. Obgleich die Harze im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet sind, und es fast keine Pflanze giebt, die frei von Harz ist, so sind doch diese Körper vielleicht die am wenigsten studirten von allen organischen Verbindungen. Sie nehmen selten eine

---

1) Stenhouse, Ann. der Chem. u. Pharm. L. 157.

genau bestimmte Form an, so dass es schwer ist, sie in so reinen Zustand zu erhalten, wie es zur Analyse erforderlich ist.

Die Harze sind gewöhnlich die Producte der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes auf die ätherischen Oele, welche von den Pflanzen abgeschieden werden, und es ist sogar wahrscheinlich, dass sie diese niemals unmittelbar erzeugen. Bisweilen finden sich die Harze mit Oelen gemengt und bilden dann das, was man *Balsame* nennt. In der That erweichen sich diese Gemenge an der Sonne und schwitzen durch die Spalten der Bäume aus. Man kocht die Balsame mit Wasser, so dass der gesammte flüssige Bestandtheil ausgetrieben wird und nur der feste harzige Theil zurückbleibt. Wenn die Harze nicht von selbst ausschwitzen, so digerirt man den Pflanzentheil, der sie enthält, mit Alkohol, der sich dann damit so wie auch mit andern Substanzen sättigt. Wenn man Wasser zur Auflösung setzt und es zur Entfernung des Alkohols erhitzt, so schwimmt das Harz in geschmolzenem Zustand oben auf. Man findet gleichfalls im Mineralreich Harze (*fossile Harze*). Wahrscheinlich verdanken sie da ihre Entstehung antediluvianischen Pflanzen.

Man kann auch Harze erzeugen durch die Einwirkung der Salpetersäure auf ätherische Oele und andere Kohlenwasserstoffe. So, wenn man Terpentin-, Citron-, Nelken-, Cubebenöl etc. mit verdünnter Salpetersäure kocht, so verharzen sich diese Oele, aber die Producte haben nicht dieselbe Zusammensetzung wie die natürlichen Harze; sie enthalten die Bestandtheile der Salpetersäure, was sich leicht darthun lässt, wenn man diese künstlichen Harze der Destillation unterwirft; sie entwickeln dann salpetrigsaure Dämpfe.

Die Harze sind im Allgemeinen auflöslich in Alkohol und unlöslich in Wasser, was sie von den Gummiarten unterscheidet, welche wie die meisten oxydirten Verbindungen sich ziemlich leicht in Wasser auflösen und der Einwirkung des Alkohol widerstehen; Wasser macht die alkoholische Lösung der Harze milchig. Die Harze sind schmelzbar, gewöhnlich von gelber oder brauner Farbe, doch häufig sind sie auch anders gefärbt. Selten krystallisiren sie.

Beim Reiben werden sie elektrisch, lösen sich in Aether, ätherischen Oelen, so wie in der Wärme auch in fetten.

Die Harze des Terpentins (§ 1915) kann man betrachten als die Typen dieser Classe von Körpern. Man hat gesehen, dass sie die Elemente des Terpentinöls enthalten plus Sauerstoff und minus Was-

serstoff. Es ist wahrscheinlich, dass die reinern Pflanzenharze eine ähnliche Entstehung und Zusammensetzung haben[1]). Viele Harze sind übrigens Gemenge von mehreren Substanzen. Man hat sich lange Zeit damit begnügt, zu ihrer Scheidung die Harzsubstanzen successive mit verschiedenen Lösungsmitteln zu behandeln, wie Alkohol, Aether, Terpentinöl, Steinöl. Unverdorben hat gezeigt, dass sich zuweilen die Trennung der in einem und demselben Lösungsmittel gelösten Harze durch Zusatz gewisser Metalllösungen bewirken lässt. So z. B. wenn man essigsaures Kupfer zu der alkoholischen Auflösung eines natürlichen Harzes setzt, so fällt der eine Bestandtheil in Verbindung mit dem Kupfer nieder, während der andere in Auflösung bleibt.

Die Harze sind nicht flüchtig. Der Wirkung einer höheren Temperatur unterworfen, verkohlen sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure, Wasser, Kohlenwasserstoffgasen und flüchtigen Oelen von sehr veränderlicher Zusammensetzung (s. § 1919 einige Producte der trocknen Destillation der Harze).

Die Harze haben geringe Verwandtschaft zu den Säuren. Die concentrirten Mineralsäuren verändern sie in der Hitze. Schwefelsäure löst sie kalt ohne Zersetzung; Wasser trübt die Auflösung; wenn man aber das Gemenge erhitzt, so entwickelt sich schwefligsaures Gas und Kohle bleibt zurück.

Salpetersäure greift sie an und giebt Producte, deren Natur je nach der Dauer und Stärke der Einwirkung verschieden ist. Man erhält gewöhnlich gelbe, bittere, stickstoffhaltige Substanzen und öfters auch Oxalsäure.

Unverdorben hat gezeigt, dass gewisse Harze (*negative*) in alkoholischer Lösung Lackmus röthen und sich mit Alkalien und andern Metalloxyden verbinden zu *harzsauren Salzen*, *Resinaten* oder *Harzseifen;* diese Harze verbinden sich auch mit Ammoniak. Die Harzseifen werden durch Säuren zersetzt, werden aber nicht durch Kochsalz gefällt wie die Fette; ihre Lösungen bilden keine Emulsion beim Concentriren, aber sie schäumen wie gewöhnliches Seifenwasser. (Vgl. § 1920 die Seifen der Terpentinharze.)

---

1) Vgl. einige Betrachtungen über die Harze von Heldt, Ann. der Chem. u. Pharm. LXIII. 48.

Die sogenannten *positiven* Harze verbinden sich nicht mit Metalloxyden und zeigen keine Einwirkung auf Pflanzenfarben.

Die Harze haben zahlreiche Benützungen. Ihre Lösungen in Weingeist, Terpentinöl oder fetten trocknenden Oelen liefern die verschiedenen Arten von *Firnissen*, deren man sich bedient, Gegenstände von Holz oder Metall mit einer dünnen, undurchdringlichen Schichte zu überziehen zum Schutze gegen Luft und Feuchtigkeit. Die Weingeistfirnisse sind die glänzendsten, aber auch die sprödesten, man kann ihre Sprödigkeit vermindern durch einen Zusatz von Terpentin. Die Harze, welche man gewöhnlich zu diesen Firnissen benützt, sind: der Mastix, der Sandarak, der Schellack, das Elemi und der Copal. Die Tischler wenden gewöhnlich eine alkoholische Auflösung von Schellack an, welche sie auf den Holzarbeiten mit einem in Oel getränkten Lappen reiben. Dieselben Harze, in Terpentinöl gelöst, liefern geschmeidigere Firnisse, indem das Terpentinöl selbst an der Luft allmälig zu einem weichen Harze eintrocknet.

Copal und Bernstein, wie man sie im Handel findet, lösen sich weder in Terpentin-, noch Leinöl; um sie zur Firnissfabrikation zu verwenden, schmilzt man sie zuvor, dann, wenn die Masse vollkommen flüssig ist, setzt man Leinöl und Terpentinöl zu.

Zuweilen giebt man den Firnissen noch besondere Farben: man benützt zu diesem Zweck Curcuma, Gummigutt, Orlean, Drachenblut, Cochenille, Sandelholz, Kupferoxyd, Zinnober, Indigo, Berlinerblau, Chromgelb etc.

Ausser den Harzen des Terpentins, welche schon beschrieben wurden, sind die meisten Harze trotz den Arbeiten [1]) von Pelletier, Braconnot, Unverdorben, Berzelius etc. sehr wenig bekannt. Johnston hat eine grosse Zahl von Harzen analysirt, aber seinen Zahlen fehlt alle Controle.

---

1) Pelletier, Journ. de Phys. LXXIX. 275. Ann. de Chim. LXXIX. 90; LXXX. 38. Bullet. de Pharm. III. 481; V. 502. — Braconnot, Ann. de Chim. XLVIII. 19 u. 66 — Bonastre, Journ. de Pharm. IX. 178; X. 1; XII. 492. — Unverdorben, Poggend. Ann. VIII. 40 u. 407; XI. 28, 230 u 293; XIV. 116. Berzelius, Poggend. Ann. X. 252; XII. 419; XIII. 78. — Johnston, Ann. der Chem. u. Pharm. XLIV. 328.

Sämmtliche Analysen von Johnston sind mit dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet.

§ 2361. Das *Ammoniakgummi* fliesst, wie man annimmt, aus einer zur Familie der Umbelliferen gehörigen Pflanze (*Heracleum gummiferum*, Willd., *Dorema Ammoniacum*, Don), welche im Norden von Persien und Armenien wächst. Man findet es bisweilen als weisse, gelbe oder röthliche, mehr oder weniger voluminöse Körner; bisweilen auch in mit Sand und Sägespänen gemengten Kuchen. Seinen starken, unangenehmen Geruch, welcher zugleich an den des Knoblauch und den des Castoreum erinnert, verdankt es der Gegenwart eines ätherischen (wahrscheinlich schwefelhaltigen) Oels, welches man durch Destillation mit Wasser erhalten kann. Es erweicht in der Wärme der Hand und wird beim Erkalten spröde. Es hat 1,207 spec. Gewicht.

Das Ammoniakgummi enthält:

	Buchholz.	*Braconnot.*
Harz	72,0	70,0
Lösliches Gummi	22,4	18,4
Bassorin	1,6	4,4
Flüchtiges Oel, Wasser u. Verlust	4,0	7,2
	100,0	100,0.

Wenn man das Ammoniakgummi mit Alkohol digerirt, so erhält man eine hellgelbe Auflösung, welche durch Abdampfen ein durchsichtiges, fast farbloses Harz erhält. Dieses Harz enthält:

Kohlenstoff	71,78	72,07
Wasserstoff	7,55	7,63
Sauerstoff	20,67	20,30
	100,00	100,00.

§ 2362. Die *Assafötida* ist ein Gummiharz, welches man in Persien durch Einschnitte in die Wurzel einer Umbellifere (*Ferula Assafoetida*, L.) erhält.

Es erscheint zuweilen in einzelnen Tropfen, gewöhnlich aber in grossen röthlichen, weissen, mit etwas durchscheinenden Tropfen gemengten Massen. Es hat einen starken und unangenehmen Geruch und Geschmack von einem schwefelhaltigen Oel (§ 876), das man durch Destillation mit Wasser ausziehen kann. Es wird vom Fingernagel geritzt und die Hitze der Hand reicht hin, es zu erweichen. Wenn man es zerbricht, so röthet sich die Bruchfläche, welche gewöhnlich wenig gefärbt ist, rasch durch die Berührung mit Luft.

Stark erkaltet, wird die Assafötida zerreiblich und lässt sich dann leicht pulverisiren. Sie ist weit leichter löslich in Alkohol als in Wasser, liefert bei der Destillation ein flüchtiges Oel und hat ein spec. Gewicht von 1,327.

Sie hat nach Pelletier folgende Zusammensetzung:

Harz	65,00
Auflösliches Gummi	19,44
Bassorin	11,16
Flüchtiges Oel	3,60
Saurer äpfelsaurer Kalk u. Verlust	0,30
	100,00.

Nach Johnston lässt sich die Assafötida durch Alkohol ausziehen; sie ist in reinem Zustand hellgelb und wird durch das Sonnenlicht purpurroth. Die Zusammensetzung dieses Harzes ist folgende:

Kohlenstoff	69,49	69,90	70,51	71,05
Wasserstoff	7,56	7,55	7,65	7,59
Sauerstoff	22,95	22,55	21,84	21,36
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Im Harz der Assafötida wurde kein Schwefel gefunden.

Die Assafötida wird häufig in der Thierheilkunde angewendet und verdankt ihre Wirksamkeit insbesondere dem ätherischen Oel, welches sie enthält. Trotz ihres üblen Geruches bedienen sich derselben die Orientalen zum Würzen der Speisen.

Bedellium, s. § 1928.

Benzoë, s. § 1516[c].

Birkenharz, s. § 1929.

Ceradiaharz, s. § 1930.

Colophonium, s. § 1915.

Copaivbalsam und *-Harz*, s. § 1931.

Dammarharz, s. § 1934.

Elemiharz, s. § 1935.

Weihrauch oder *Olibanum*, s. § 1936.

Euphorbiumharz, s. § 1936[a].

Guajacharz, s. § 2011.

§ 2363. Das *Galbanum* ist ein Gummiharz, welches aus Syrien kommt und insgemein einer Umbellifere, dem *Bubon Galbanum*, L. zugeschrieben wird.

Es findet sich im Handel in runden halbdurchsichtigen Körnern, welche innen weiss und aussen röthlich weiss sind. Je weniger dunkel die Farbe, um so mehr ist es geschätzt. Es enthält ein flüchtiges, farbloses, klares Oel, dessen Geruch zugleich an den des Galbanum und den des Campher erinnert; sein Geschmack ist anfangs brennend, dann kühlend, bitter.

Das Galbanum enthält nach Meissner[1]) und Pelletier:

	Meissner.	*Pelletier.*
Harz	65,8	66,86
Gummi	27,6	19,28
Pflanzenschleim . .	1,8	,,
Flüchtiges Oel . .	3,4	6,34
Wasser	2,0	
Unlösliche Substanz .	2,8	7,52
	103,4	100,00.

Man kann das Harz durch Alkohol ausziehen, es ist gelb, durchsichtig und schmilzt leicht im Wasserbad.

Es enthält:

	Johnston.				
Kohlenstoff	73,99	74,33	74,15	73,27	74,26
Wasserstoff	8,29	8,58	8,56	8,40	8,46
Sauerstoff	17,82	19,09	17,29	18,33	17,28
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Wenn man das Harz bei einer Temperatur von 120 bis 130° behandelt, so erhält man unter andern Producten ein indigblaues Oel. Dieses Oel ist leicht auflöslich in Alkohol, dem es seine Farbe mittheilt (Meissner).

Gomartharz, s. § 1937.

§ 2364. Das *Gummigutt*[2]). — Das ächte ist nach König der Saft, welchen man durch Einschnitte von *Stalagmitis cambogioides*, einem Baume, der hauptsächlich auf der Insel Ceylon und der Insel Cambogia wächst, erhält. Eine geringere Sorte von Gummigutt scheint von *Cambogia Gutta* zu kommen, welche auf der Küste von Malabar wild wächst.

---

1) Meissner, Trommsdorffs neues Journ. der Pharmacie I. 1.

2) Braconnot, Ann. de Chim. LXVIII. 33. — Johnston, ebenda. — Büchner, Ann. der Chem. u. Pharm. XLV. 71. — Christison, ebenda XXIV. 172; LXXVI. 343. Journ. de Pharm. [3] XVII. 271.

Das Gummigutt findet sich gewöhnlich im Handel in cylindrischen Massen, aussen braunroth, innen röthlich gelb, glänzend, hart, von mattem Bruch. Es ist ohne Geruch, aber von scharfem Geschmack, der sich jedoch nicht sogleich zeigt. Das Pulver ist sehr lebhaft gelb. Wasser bildet damit eine Art Emulsion von schön gelber Farbe; Alkohol löst es zur rothen durchsichtigen Flüssigkeit. Alkalien lösen es mit intensiv rother Farbe.

Christison hat im Gummigutt gefunden:

	G. in Cylindern (*Pipe campodge*).		G. in Kuchen (*Cake cambodge*).	
Harz	74,2	71,6	64,3	65,0
Gummi	21,8	24,0	20,7	19,7
Stärkmehlartige Substanz	,,	,,	6,2	5,0
Holzfaser	,,	,,	4,4	6,2
Feuchtigkeit	4,8	4,8	4,0	4,2
	100,8	100,8	99,6	100,1

	G. v. Ceylon.			
Harz	68,8	71,5	72,9	75,5
Gummi	20,7	18,8	19,4	18,4
Stärkmehlartige Substanz	,,	,,	,,	,,
Holzfaser	6,8	5,7	4,3	0,6
Feuchtigkeit	4,6	,,	,,	4,8
	100,9	96,0	96,6	99,3.

Das Harz wird aus dem Gummigutt mit Aether ausgezogen; durch Abdampfen der ätherischen Auflösung erhält man es als eine rothe Masse, welche ein schön gelbes Pulver giebt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Ammoniak nicht getrübt. Das Pulver löst sich in Ammoniak in der Wärme mit dunkel hyacinthrother Farbe. die Flüssigkeit wird durch kohlensaures Ammoniak gefällt; der Niederschlag löst sich leicht in reinem Wasser; Zusatz von Chlorwasserstoffsäure fällt das Harz.

Man hat im Gummigutharz gefunden:

Kohlenstoff	71,70	71,87	72,22
Wasserstoff	7,03	7,06	7,41
Sauerstoff	21,27	21,07	20,37
	100,00	100,00	100,00.

Büchner berechnet aus diesen Analysen die Formel $C_{60} H_{35} O_{12}$ und Johnson die Formel $C_{40} H_{23} O_9$, die mir beide nicht annehmbar scheinen.

Die ammoniakalische Auflösung des Gummigutt wird von salpetersaurem Silber braungelb, von neutralem-essigsaurem Blei gelblichroth, von Barytsalzen roth, von Zinksalzen gelb gefällt. Mit kohlensauren Alkalien erwärmt, treibt das Harz die Kohlensäure bei Kochtemperatur aus; es löst sich in schwachen alkalischen Laugen; die alkoholische Lösung röthet Lackmus.

Nach diesen Eigenschaften kann das Harz des Gummigutts als Säure betrachtet werden.

Chlor bleicht und zerstört das Gummigutharz. Wenn man es in Chlorwasser bringt und das Gemenge abdampft, so erhält man eine hellgelbe, in Wasser nicht lösliche, Chlor enthaltende Substanz. Salpetersäure zersetzt das Harz beim Sieden unter Erzeugung von Oxal- und Pikrinsäure.

Das *gummiguttsaure Kali* erhält man, wenn man das Harz mit kohlensaurem Kali kocht. Zur vollkommnen Auflösuug braucht die Auflösung nicht zu concentrirt zu sein; die klare Lösung wird zur Trockne abgedampft und mit absolutem Alkohol behandelt. Wenn man zur neutralen Kalilösung gesättigte Kochsalzlösung fügt, so wird die Verbindung unlöslich und die Trennung erfolgt wie bei Seife; aber nach Büchner enthält hierauf diese Verbindung Natron.

Der *gummiguttsaure Baryt*, welchen man durch Fällung der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum erhält, ist schwammig, klebrig, ziegelroth und enthält 10,30 Proc. Baryt.

Das *gummiguttsaure Blei* ist gelblichroth, gallertartig und enthält 34,5 Proc. Bleioxyd.

Das *gummiguttsaure Silber* ist ein braungelber, etwas klebriger Niederschlag, der schwer zu waschen ist und 18,7 Proc. Silberoxyd (nach Büchner $C_{60} H_{35} O_{12}$, AgO) enthält.

Das Gummigutt wird in der Medicin innerlich angewendet wegen seiner purgirenden Wirkung. Grösser ist seine Anwendung in der Malerei.

Icicaharz, s. § 1938.

§ 2365. Das *Jalappaharz* [1]) erhält man aus der Jalappawurzel.

1) Cadet de Gassicourt, Journ. de Pharm. III. — Trommsdorff,

Nativelle[1]) hat ein Verfahren mitgetheilt, wodurch man es vollkommen weiss erhält. Man behandelt die zerhackten Wurzeln wiederholt mit siedendem Wasser und unterwirft sie so erweicht der Wirkung einer Presse. Man wiederholt die Behandlung, bis die Waschwasser farblos ablaufen. Die vom Farbstoff durch Wasser befreiten Wurzeln werden hierauf mit siedendem Alkohol von 0,65 behandelt. Nimmt derselbe nichts mehr auf, so vereinigt man alle alkoholischen Flüssigkeiten, die man mit Thierkohle schüttelt, filtrirt und dann im Wasserbad destillirt. Der trockne Rückstand bildet eine Masse so weiss wie Stärkmehl und ist leicht zerreiblich.

Das so erhaltene Harz ist ein Gemenge von zwei Substanzen: die eine löslich in Aether, die andere darin unlöslich. Die Jalappa liefert 10 bis 15 Proc. von diesem Gemenge.

α. Das in Aether lösliche Harz oder *Pararhodeoretin* (Kayser) röthet Lackmus ziemlich stark, erzeugt Fettflecken auf Papier, besitzt einen starken Geruch nach Jalappa und einen scharfen Geschmack. Es krystallisirt weder aus der alkoholischen Lösung, noch aus der ätherischen; überlässt man es aber der Berührung mit Luft, so verwandelt es sich in eine salbenartige Masse, angefüllt mit Krystallen. Auf Platinblech erhitzt, verflüchtigt es sich; beim Entzünden verbrennt es mit heller Flamme unter Verbreitung scharfer, sehr unangenehmer Dämpfe.

Bei 100° getrocknet enthält es:

	Johnston [2]).			*Kayser.*	
Kohlenstoff	56,80	57,44	57,71	58,11	58,16
Wasserstoff	8,24	8,59	8,40	8,01	8,13
Sauerstoff	34,96	34,08	33,89	33,88	33,71
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Neues Journ. der Pharm. XXV. 193. — Göbel, Repert. der Pharm. v. Buchner XI. 83. — Buchner u. Herberger, ebenda XXXVII. 203. — Kayser, Ann. der Chem. u. Pharm. LI. 81. — Sandrock, Arch. der Pharm. [2] LXIV. 160. — Johnston, Lond. and Edinb. Philos. Mag. XVII. 183. — W. Mayer, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIII. 122; XCII. 125.

1) Nativelle, Journ. de Pharm. [3] I. 28.

2) Johnston arbeitete mit dem Harz von *Convolvulus orizabensis*, Pell., welches ganz in Aether löslich ist.

Kayser drückt diese Zahlen durch die Formel $C_{42} H_{34} O_{18}$ aus, denen aber die Controle fehlt; Johnston nimmt die Formel $C_{40} H_{34} O_{18}$ an.

Das Harz ist unauflöslich in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure, auch in der Wärme. Schwefelsäure ertheilt ihm nach einiger Zeit eine purpurrothe Farbe und löst es endlich auf; nach einiger Zeit scheidet die Flüssigkeit eine braune salbenartige Substanz ab.

Kali- und Natronlauge lösen es auf, Salzsäure fällt die Auflösung.

Die alkoholische Auflösung des Harzes giebt einen gelben Niederschlag mit der alkoholischen Lösung von essigsaurem Blei.

β. Das in Aether unauflösliche Harz.

Nach den Untersuchungen von Mayer enthält die officinelle oder knollige Jalappa (*Convolvulus Schiedanus*, Zucc.) ein Harz, welches dem der spindelförmigen Jalappa (*Hypomaea orizabensis*, Ledanois, *Convolvulus orizabensis*, Pell.) homolog ist; beide Harze gehören der Classe der Glucoside, d. h. derjenigen an, welche sich in Glucose und einen andern Körper zersetzen.

α. Das *Convolvulin* oder Harz der knolligen Jalappa (Mayer); Kayser's *Rhodeoretin*, Buchner und Herberger's *Jalapin*, Sandrock's Harz *β*, $C_{62} H_{50} O_{32}$ (?).

Mayer erhält das Convolvulin in reinem Zustand, indem er das Gemenge der beiden Harze mit Aether digerirt, den Rückstand in sehr wenig absolutem Alkohol auflöst und die Auflösung mit Aether niederschlägt. Dieses Verfahren muss jedoch mehrmals wiederholt werden, um ein vollkommen reines Product zu erhalten.

Bei 100° getrocknet, ist das Convolvulin eine vollkommen weisse Substanz vom Ansehen des arabischen Gummi, ohne Geruch und Geschmack.

Wenn es nur etwas Feuchtigkeit enthält, erweicht es schon unter 100° und lässt sich in Faden ziehen. In trocknem Zustand erweicht es bei 141° und schmilzt bei 150° zur klaren, gelblichen Flüssigkeit; über 155° beginnt es sich zu zersetzen. Es ist sehr wenig auflöslich in Wasser, unlöslich in Aether, aber löslich in Alkohol; seine alkoholische Auflösung röthet Lackmus leicht.

Es enthält:

	Kayser [1].		*Mayer* [2].					
							a	a
Kohlenstoff	86,06	55,87	55,01	54,56	54,53	54,57	54,86	54,21
Wasserstoff	7,94	7,89	7,89	8,07	7,89	7,89	7,44	7,89
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Berechnet.
Kohlenstoff	55,38
Wasserstoff	7,69
Sauerstoff	36,93
	100,00.

Mayer leitet aus vorstehenden Zahlen die Formel $C_{72} H_{60} O_{34}$ für die bei 150° geschmolzene Substanz und dieselbe Formel + Aq. für die bei 100° getrocknete Substanz. Neuerlichst hat derselbe die Formel $C_{62} H_{50} O_{32}$ vorgeschlagen [3].

Auf Platinblech erhitzt brennt das Convolvulin mit russender Flamme unter Verbreitung eines empyreumatischen Geruches, der an Caramel erinnert, mit Hinterlassung einer glänzenden Kohle.

Ammoniak, Kali, Natron und Barytwasser lösen das Convolvulin auf, besonders in der Wärme, indem sie es in Convolvulinsäure oder Rhodeoretinsäure verwandeln. Die Alkalien lösen es weniger leicht in der Kälte, aber die Auflösung erfolgt rasch beim Sieden.

Nach Mayer bindet das Convolvulin 3 Atome Wasser (?), um sich in Convolvulinsäure zu verwandeln (§ 2366).

Essigsäure löst das Convolvulin leicht auf. Verdünnte Salpetersäure löst es sehr langsam in der Kälte; schneller geschieht die Auflösung in der Wärme; aber die Substanz zersetzt sich. Concentrirte Salpetersäure greift es sogleich an unter Entwicklung röthlicher Dämpfe und Bildung von Oxal- und Ipomsäure, isomer mit der Talgsäure (§ 1186).

1) Da Kayser seine Substanz nicht mit Aether gereinigt hat, so misst Mayer den von Kayser gefundenen überschüssigen Kohlenstoff einem Gemenge von Harz bei, welches in Aether löslich ist.

2) Die mit a bezeichneten Analysen wurden mit bei 150° geschmolzenem Convolvulin angestellt, die übrigen mit derselben Substanz, bei 100° getrocknet.

3) Laurent (Compt. rend. de l'Acad. XXXV. 379) hat folgende Formeln für das Rhodeoretin und seine Derivate vorgeschlagen:

Rhodeoretin bei 150°	$C_{48} H_{40} O_{24}$
Rhodeoretinsäure	$C_{48} H_{42} O_{26}$
Rhodeoretinolsäure	$C_{24} H_{22} O_{6}$.

In concentrirte Schwefelsäure gebracht, löst sich das Convolvulin innerhalb einer Viertelstunde mit schön amaranthrother Farbe. Diese Färbung verschwindet mit der Zeit und die Masse bräunt sich. Wenn man die rothe Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein bräunliches Oel (Convolvulinolsäure oder Rhodeoretinolsäure) daraus ab, welches einen angenehmen Geruch besitzt, der an den des Rautenöls oder an den von frischen Pflaumen erinnert; die Flüssigkeit enthält dann Glucose (vgl. § 2366).

Die angeführte Reaction ist charakteristisch für das Convolvulin und Jalapin.

Das Convolvulin ist der wirksame Bestandtheil der Jalappa; es wirkt als heftiges Purgirmittel, selbst in der Gabe von einigen Granen.

β. Das *Jalapin* oder das Harz der spindelförmigen Jalappa enthält nach Mayer $C_{68} H_{56} O_{32}$. Alkalien wandeln es in Jalappinsäure $C_{68} H_{59} O_{35}$ (?) um und dieses zersetzt sich mit Mineralsäure in Glucose und Jalapinol $C_{32} H_{31} O_7$ (?):

$$\underset{\text{Jalapinsäure.}}{C_{68} H_{59} O_{35}} + 8\ HO = \underset{\text{Jalapinol.}}{C_{32} H_{31} O_7} + \underset{\text{Glucose.}}{3\ C_{12} H_{12} O_{12}}$$

Unter der Einwirkung der Alkalien verliert das Jalapinol Wasser und geht in Jalapinolsäure, $C_{32} H_{30} O_6$ über. Salpetersäure verwandelt diese in Ipomsäure und Oxalsäure.

Das Nähere über diese Reactionen ist noch nicht bekannt geworden.

§ 2366. Die *Convolvulinsäure* oder *Rhodeoretinsäure* [1]) ist das Zersetzungsproduct des Convolvulin durch Alkalien.

Mayer verfährt zu ihrer Darstellung auf folgende Weise: Man trägt 100 Gramme Convolvulin in ein halbes Kilogramm Barytwasser und bringt es unter fleissigem Umrühren zum Sieden. Nach dem Erkalten des Gemenges fällt man den Baryt durch Schwefelsäure, die man in schwachem Ueberschuss anwendet. Um wieder die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, schüttelt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei, filtrirt und fällt das aufgelöste Blei durch Schwefelwasserstoff. Sodann dampft man im Wasserbad ab.

Die Convolvulinsäure ist eine weisse, sehr hygroskopische Substanz ganz von dem Aussehen des Convolvulin. Sie ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, unlöslich in Aether. Ihre

1) Kayser's Hydrorhodeoretin.

wässrige Auflösung reagirt stark sauer und zeigt einen sehr schwachen Geruch, welcher an den der Quitten erinnert. Sie erweicht einige Grade über 100° und schmilzt zwischen 100 und 120°. Ueber 120° zersetzt sie sich.

Sie enthält:

	Mayer.				$C_{62} H_{53} O_{35}$ (?)
Kohlenstoff	52,44	52,61	52,48	52,89	52,8
Wasserstoff	7,93	8,04	7,87	7,82	7,5
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	39,7
					100,0.

Nach den vorstehenden Analysen enthält die Convolvulinsäure die Elemente des Convolvulin plus 3 Atome Wasser $= C_{62} H_{53} O_{35}$. Diese Formel scheint mir aber nicht genau, wegen der ungleichen Zahl des Wasserstoffs und Sauerstoffs.

Die Convolvulinsäure verhält sich wie das Convolvulin zur Essigsäure, Salpetersäure und concentrirten Schwefelsäure.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zerfällt sie in Convolvulinolsäure und Glucose. Das Emulsin hat dieselbe Wirkung:

$$C_{62} H_{53} O_{35} + 8 HO = C_{26} H_{25} O_7 + 3 C_{12} H_{12} O_{12}$$

Convolvulinsäure. Convolvulinolsäure. Glucose.

(5,902 Gramm Convolvulinsäure haben Mayer 2,255 Convolvulinolsäure geliefert; müssten aber nach der Rechnung 1,984 Gramm liefern.)

Die Convolvulinsäure verdrängt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien und Erden, zumal beim Erwärmen.

In Wasser gelöst, in freiem Zustand, oder mit Ammoniak neutralisirt, fällt sie die Auflösung keines neutralen Metallsalzes; aber mit basisch essigsaurem Blei bildet sie weisse voluminöse Flocken.

Das *saure convolvulinsaure Kali* erhält man durch Sättigung der Convolvulinsäure durch Kali. Man verdampft zur Trockne und nimmt in Alkohol auf. Es ist amorph, sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; die wässrige Lösung hat einen Geruch nach Quitten und einen bittern Geschmack. Es schmilzt zwischen 100° und 110° und enthält 5,65 Procent Kali (Mayer).

Den *sauren convolvulinsauren Baryt*, $C_{62} H_{52} Ba O_{35}$ (?) erhält man, wenn man Barytwasser mit überschüssigem Convolvulin

kocht, filtrirt, die erkaltete Auflösung schwach alkalisch macht, indem man etwas Barytwasser zusetzt, einen Strom Kohlensäure durchstreichen lässt, filtrirt und im Wasserbad abdampft. Es bleibt dann eine amorphe, durchscheinende, zerbrechliche Masse zurück von bitterem Geschmack und Quittengeruch. Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schmilzt zwischen 100 und 110° und enthält:

	Kayser.		*Mayer.*		Berechnet.
Kohlenstoff	50,68	50,61	48,85	,,	48,2
Wasserstoff	7,55	7,54	7,25	,,	6,7
Baryt	7,63	7,63	8,83	8,64	9,8.

Der *neutrale convolvulinsaure Baryt*, $C_{62} H_{51} Ba_2 O_{35}$ (?) wird erhalten, wenn man Convolvulin mit überschüssigem Barytwasser behandelt; die Einwirkung erfolgt schon in der Kälte, rascher aber beim Kochen. Man leitet einen Strom Kohlensäure in die siedende alkalische Flüssigkeit und dampft im Wasserbad ab. Die Eigenschaften des Neutralsalzes, welches man so erhält, sind denen des sauren sehr ähnlich.

Das neutrale Barytsalz enthält:

	Mayer.			Berechnet.
Kohlenstoff	45,29	45,40	45,59	44,3
Wasserstoff	6,76	6,77	6,89	6,2
Baryt	16,14	16,07	,,	18,1.

Der *neutrale convolvulinsaure Kalk*, $C_{62} H_{51} Ca_2 O_{35}$ (?) wird dargestellt, indem man Convolvulinsäure mit Kalkmilch kocht, die Flüssigkeit filtrirt, den Kalküberschuss durch eingeleitete Kohlensäure beseitigt und im Wasserbad abdampft. Er bildet eine amorphe, schwach gelbliche Masse; die wässrige Auflösung besitzt Quittengeruch.

Er enthält:

	Sandrock.	*Mayer.*		Berechnet.
Kalk	6,0	6,17	6,20	7,5.

§ 2367. Die *Convolvulinolsäure* oder *Rhodeoretinolsäure*.[1]) entsteht nebst der Glucose durch die Einwirkung verdünnter Säuren oder von Emulsin auf Convolvulinsäure.

1) Kayser's Rhodeoretinol.

Kayser erhält sie, indem er das Convolvulin in Alkohol löst und salzsaures Gas in die alkoholische Auflösung leitet.

Mayer verfährt auf nachstehende Art, wodurch man die Convolvulinolsäure von grösserer Reinheit erhält: man löst 30 Gramm Convolvulinsäure in 300 Gramm Wasser, erhitzt zum Sieden und setzt 20 Gramm concentrirte Schwefelsäure zu, welche mit 200 Gramm Wasser verdünnt ist. Die Zersetzung tritt fast auf der Stelle ein und kündigt sich durch die Abscheidung öliger Tropfen an, die sich allmälig niederschlagen; um dieselbe zu vollenden, erhält man das Sieden einige Zeit. Die saure Flüssigkeit, die man auf solche Weise bekommt, hält kleine Mengen öliger Körper in Auflösung, die sich dann beim Erkalten in der Form feiner Nadeln abscheiden. Das frei gewordene Oel gesteht in der Ruhe zur butterartigen Masse. Man wäscht dieselbe mit siedendem Wasser, um sie von aller Schwefelsäure zu befreien.

Die Convolvulinolsäure scheidet sich bei langsamem Erkalten ihrer verdünnten, wässrigen Lösung in mikroskopischen, vollkommen farblosen Nadeln ab. Man kann sie aus Alkohol und Aether nicht krystallisirt erhalten. Sie ist geruchlos, aber von scharfem, etwas bitterem Geschmack. Sie ist sehr wenig auflöslich in reinem Wasser, leichter in angesäuertem, leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether und hat eine saure Reaction. Auf einem Uhrglas geschmolzen, gesteht sie beim Erkalten zu einer verworren krystallinischen Masse vom Ansehen gewisser Fette; dieses Product erweicht bei 25° und schmilzt zwischen 40 u. 45° zum gelblichen Oel, fühlt sich fett an und macht Papier fett. Breitet man die geschmolzene Masse in Wasser aus, so ertheilt sie ihm einen eigenthümlichen Geruch, der an den des Johannisbrodes erinnert.

Sie enthält:

	Kayser.	*Mayer.*		$C_{26} H_{23} O_7$
Kohlenstoff	66,38	65,56	65,38	65,8
Wasserstoff	10,67	10,70	10,72	10,5
Sauerstoff	,,	,,	,,	23,7
				100,0.

Mayer drückt vorstehende Zahlen durch die Formel $C_{26} H_{25} O_7$ aus, welche mir bestreitbar erscheint.

Auf Platinblech erhitzt, scheint sich die Convolvulinolsäure unzersetzt zu verflüchtigen, indem sie nur einen schwachen Rückstand

von Kohle zurücklässt und sehr scharfe Dämpfe verbreitet, ähnlich denen der Fettsäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht, färbt sie sich gelb und dann amaranthroth wie die Convolvulinsäure und das Convolvulin. Salpetersäure verwandelt sie in Oxal- und Ipomsäure, isomer der Fettsäure (§ 1186).

Die Convolvulinolsäure verdrängt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien und Erden.

Die alkalischen Salze der Convolvulinolsäure sind leicht löslich in Wasser und Alkohol; die der alkalischen Erden sind schwer löslich in Wasser und Alkohol, die des Bleies, Kupfers und Silbers sind unauflöslich in Wasser und sehr wenig löslich in Alkohol.

Den *convolvulinolsauren Baryt*, $C_{26} H_{24} Ba O_7$ (?) erhält man, wenn man Barytwasser mit alkoholischer Lösung der Säure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, einen Strom Kohlensäure in die siedende Flüssigkeit leitet und filtrirt; die so behandelte Flüssigkeit setzt beim Erkalten einen Brei von mikroskopischen Nadeln ab, die man durch Umkrystallisiren mit Alkohol reinigt.

Bei 100° getrocknet, enthält dieses Salz:

	Mayer.	Berechnet.
Kohlenstoff	53,96	51,3
Wasserstoff	8,40	7,9
Baryt	19,55	2,50.

Das *convolvulinolsaure Kupfer* erhält man, wenn man das neutrale Ammoniaksalz durch essigsaures Kupfer fällt. Es ist ein bläulich grüner Niederschlag, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. Es schmilzt bei 110° zur dunkelgrünen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zur amorphen Masse gesteht. Es ergab bei der Analyse 15,53 bis 15,62 Proc. Kupferoxyd; diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung eines basischen Salzes.

Das *convolvulinolsaure Blei* ist ein weisser, voluminöser Niederschlag, der über Schwefelsäure zur hornigen Masse eintrocknet. Man erhält es aus dem Ammoniaksalz mit neutralem essigsaurem Blei. Es ergab bei der Analyse 33,89—33,82 Proc. Bleioxyd. Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung eines basischen Salzes.

Das *convolvulinolsaure Silber* ist ein weisser, flockiger, voluminöser, sehr veränderlicher Niederschlag, welcher 25,61—26,00 Proc. Silber enthält. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Ladanum, s. § 1939.

§ 2367*. Der *Gummilack* schwitzt aus mehreren ostindischen Bäumen aus, wie *Ficus religiosa, L., Ficus indica, L., Rhamnus Jujuba, L., Butea frondosa, Roxb. etc.*, in Folge von Verletzungen durch das Weibchen eines Halbflüglers, *Coccus Lacca*, welches sich an die äussersten Enden junger Zweige setzt, dieselben ansticht und sich in dem Safte begräbt, welcher daraus hervordringt. Um den Lack zu erhalten, sammelt man die mit dem Harz und der Insectenbrut überzogenen Stiele und Zweige.

Man findet im Handel drei Sorten von Gummilack: den *Stocklack*, oder die Insectenzellen sind noch an den Baumzweigen befestigt; den *Körnerlack*, zerbrochene, von den Zweigen getrennte Stücke, gereinigt von Farbstoff durch Kochen mit schwacher Sodalösung; und den *Tafellack* oder *Schellack*, welchen man erhält, wenn man die beiden vorigen Sorten schmilzt und durch Leinwand seiht und in mehr oder weniger dicke Platten ausgiesst. Diese verschiedenen Sorten des Handels unterscheiden sich wenig von einander; doch enthält der Stocklack mehr rothen Farbstoff, welchen man häufig daraus zum Zwecke der Färberei auszieht. Dieser Farbstoff gehört dem Insect und nicht der Pflanze an, die es nährt.

Wenn man den Lack mit kaltem Alkohol behandelt und die filtrirte Auflösung abdampft, erhält man das Harz als Rückstand. Es ist nach dem Schmelzen braun, durchsichtig, zerbrechlich, von 1,339 spec. Gewicht, schmelzbar bei niedriger Temperatur zur klebrigen Flüssigkeit. Es ist vollkommen löslich in absolutem Alkohol, in Salz- und Essigsäure, sowie in Kali- und Natronlösung, die es neutralisirt. Nur zum Theil ist es löslich in Aether und flüchtigen Oelen.

Nach der Analyse von Hatchett enthalten die drei Sorten des Lacks folgende Substanzen:

	Stocklack.	Körnerlack.	Schellack.
Harz	68,0	88,5	90,9
Farbstoff . . .	10,0	2,5	0,5
Wachs	6,0	4,5	4,0
Gluten	5,5	2,0	2,8
Fremde Substanzen	6,5	0,0	0,0
Verlust	4,0	2,5	1,8
	100,0	100,0	100,0.

Nach John [1]) enthält der Körnerlack:

Harz, zum Theil löslich in Aether	66,65
Eigenthümliche Substanz (Laccin)	16,75
Farbstoff	3,75
Lacksäure	0,62
Extractivstoff	3,92
Insectenreste	2,08
Wachs	1,67
Verschiedene Salze	1,04
Sand	0,62
Verlust	2,52
	100,00.

Nach Unverdorben enthielt der Gummilack nicht weniger als fünf verschiedene Harze, nämlich: ein Harz, in Alkohol und Aether löslich; ein zweites, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; ein drittes, schwer löslich in kaltem Alkohol; ein viertes, krystallisirbar, und ein fünftes, unlöslich in Steinöl, auflöslich in Alkohol und Aether. Ausser diesen Harzen und den oben angeführten Stoffen fand Unverdorben noch Margarin- und Oleïnsäure im Gummilack.

Der Lack wird als Zahnmittel angewendet, zur Firnissbereitung, zur Darstellung des Siegellacks (eines geschmolzenen Gemenges von Lack, Terpentin, Perubalsam und Zinnober) und zum Kitten von Thon und Fayence.

Zum Rothfärben benützt man zwei indische Präparate des Gummilacks: den Lack-Lack, in unregelmässigen Kuchen von Weinhefenfarbe und glänzendem Bruch, welchen man erhält, indem man den Stocklack mit sehr schwacher Natronlösung erschöpft und den Auszug mit Alaun fällt; und den Lack-Dye in viereckigen Tafeln oder unregelmässigen Stücken, aussen mit einer bald schmutzig röthlichen, bald schwärzlich grauen Kruste überzogen. Letzteres Product, mehr geschätzt als Lack-Lack, scheint sich von diesem nur durch die grössere Sorgfalt bei seiner Zubereitung zu unterscheiden.

Die Maroquins der Levante sind mit Lack gefärbt, avivirt durch Säuren und Alaun.

Der Farbstoff des Lacks verhält sich zu den Salzen, wie jener der Cochenille, er liefert zwar minder schöne und lebhafte, aber

1) John, Chemische Schriften V. 1.

dauerhaftere Farben. Schwefelsäure ist sein bestes Lösungsmitt
Alkalische Flüssigkeiten lösen ihn gleichfalls mit Leichtigkeit.

§ 2368. Die *Ambra* wird aus einem grossen Baume (*Liq
dambar styraciflua*) gewonnen, welcher in Louisiana, Florida u
Mexico wächst.

Man erhält den Balsam aus Einschnitten, die man in den Ba
macht, fängt ihn sogleich in Gefässen auf, welche ihn der Einwirku
der Luft entziehen, und decantirt ihn, um ihn von dem trüben The
des Balsams zu sondern, welcher sich am Boden absetzt. Er h
die Consistenz eines dicken Oels, ist durchsichtig, bernsteingel
sein Geruch ist ähnlich dem des flüchtigen Storax, aber angenehm
der Geschmack ist aromatisch und reizt den Schlund. Er enth
eine ziemlich grosse Menge Benzoë- oder Zimmetsäure, ein Trop
auf Lackmuspapier gebracht röthet es ziemlich stark. Wenn ma
ihn mit siedendem Alkohol behandelt, hinterlässt er einen gering
Rückstand und die filtrirte Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten.

Die *weiche* oder *weisse flüssige Ambra* kommt entweder von
dem trüben Absatz des vorhergehenden Balsams, oder von den Theil
desselben, die am Baum ausgeflossen sind und sich an der Luft ver-
dickt haben. Dieser Balsam hat Aehnlichkeit mit einem sehr dicken
Terpentin oder mit weichem Pech; er ist trüb und weisslich, von
minder starkem, aber angenehmerem Geruch als der vorhergehende
Balsam, der Geschmack ist süss, balsamisch, aber reizend. Er ent-
hält viel Benzoë- oder Zimmetsäure. Durch langes Aussetzen an die
Luft erhärtet er vollständig und wird fast durchsichtig. Dieses Pro-
duct verkaufte man früher als weissen Perubalsam.

Mastix s. § 1939.

§ 2369. Das *Maynaharz* [1], Calaba oder Galba der Antillen,
gewinnt man durch Einschnitte in *Calophyllum Calaba*, Jacq., einen
Baum auf den Ebenen von St. Martin und Orenoco. Nach seinen
äussern Eigenschaften gleicht es den meisten Harzen; wenn man es
aber reinigt, indem man es in siedendem Alkohol auflöst, so erscheint
es in kleinen durchsichtigen Prismen. Wenn die Krystallisation
langsam geschieht, erhält man sehr schöne Krystalle von schön gel-
ber Farbe und einer bei derlei Substanzen ungewöhnlichen Grösse.
Nach de la Provostaye gehören diese Krystalle dem monoklinischen

1) Lewy, Ann. de Chim. et de Phys. [3] X. 380.

System an. Beobachtete Combination $\infty P . \infty P \infty . [\infty P \infty]. oP . + P . P \infty . [P \infty]$. Gemessene Winkel $P \infty : [\infty P \infty] = 119°$; $\infty P \infty : oP = 101° 17'$; $oP : [P \infty] = 143° 15'$; $\infty P : [P \infty] = 98° 45'$ ungefähr; $\infty P \infty : P \infty = 139° 35'$; $\infty P \infty : \infty P = 150° 30'$. Werth der Axen, a : b : c :: 1,347 : 1 : 1,769. Winkel der Axen a und b = 78° 43'.

Das Maynasharz verhält sich wie eine Säure, löst sich, selbst in der Kälte, leicht in Kali, Natron und Ammoniak. Es ist unauflöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, hat 1,12 spec. Gewicht und schmilzt bei ungefähr 105° zum durchsichtigen Glase. Einmal geschmolzen bleibt es lange flüssig und wird erst gegen 90° wieder fest. Bei der trocknen Destillation liefert es Brandöle und hinterlässt einen kohligen Rückstand.

Es enthält:

	Lewy.				$C_{28} H_{18} O_8$ (?)
Kohlenstoff	67,22	67,43	67,59	67,63	67,20
Wasserstoff	7,31	7,34	7,25	7,29	7,20
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	25,60
					100,00.

Lewy leitet von vorstehenden Analysen die Formel $C_{28} H_{18} O_8$ ab. Zu bemerken ist, dass der gefundene Kohlenstoff constant grösser ist als der berechnete.

Die Essigsäure löst das Harz schon in der Kälte. Schwefelsäure löst es gleichfalls, indem sie eine schön rothe Farbe annimmt; Wasser fällt es jedoch daraus wieder unverändert.

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr lebhaft darauf ein und bildet damit eine stickstoffhaltige, nicht krystallisirbare Säure. Gewöhnliche Salpetersäure bildet damit eine flüchtige Säure; beim Concentriren giebt der Rückstand Krystalle von Oxalsäure, sowie eine andre flüssige Säure, die noch nicht bestimmt wurde.

Mit einem Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure entwickelt das Maynasharz Kohlensäure und Ameisensäure.

Chlor und Brom wirken gleichfalls darauf ein, aber sehr langsam und geben kein vollkommen genaues Resultat.

Der ***Meccabalsam*** ist ein harziger Saft, den man in Syrien und Aegypten durch Einschnitte aus einem Strauch erhält, welcher zur Gattung Balsamodendron von der Familie der Terebinthaceen gehört (*B. gileadense*, Kunth; *Amyris gileadensis*, L.). Er ist hellgelb,

sehr flüssig, von angenehmem Geruch, welcher Aehnlichkeit
gleich mit dem der Salbei und der Citrone hat.

Nach Bonastre enthält er ein flüchtiges Oel, ein lösliches,
ches Harz, ein in kaltem Alkohol unlösliches Harz und Spuren
bittern Farbstoffes.

Das flüchtige Oel ist flüssig, farblos, von angenehmem
und scharfem Geschmack. Es löst sich in Alkohol und
Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe auf, Wasser schlägt
daraus in verharztem Zustand nieder. Salpetersäure verharzt
gleichfalls.

Das unlösliche Harz ist von honiggelber Farbe, durchsichtig,
zerbrechlich, von 1,333 spec. Gewicht. Bei einer Temperatur
44° erweicht es und bei 90° ist die Schmelzung vollständig.
und Aether lösen es schwierig in der Kälte, leicht aber in der
Es löst sich gleichfalls in fetten und ätherischen Oelen.
säure und Salpetersäure verändern es in der Wärme. Mit den
kalien scheint es sich nicht zu verbinden.

Das weiche Harz ist braun und sehr klebrig. Es ist
und geschmacklos; nach dem Trocknen schmilzt es bei 112°.
ist unauflöslich in wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol, löst
aber in fetten und flüchtigen Oelen. Alkalien sind darauf ohne
kung.

Der Meccabalsam wurde früher in der Medicin angewendet.
Türken geben ihn innerlich als Stärkungsmittel.

Myrrha, s. § 1939.

§ 2370. Das *Olivenbaumharz*[1]), im Handel bekannt
dem Namen Olivengummi, fliesst aus dem wilden Olivenbaum,
cher in Süditalien und auf der Insel Sardinien wächst; man
es dort zum Räuchern der Krankenzimmer.

Es ist sehr zerbrechlich und geruchlos und wird durch
elektrisch. Beim Erhitzen auf einer Metallplatte verbreitet es
Dämpfe von angenehmem Geruch, der an den der Benzoë und
Nelkenöls erinnert.

Es besteht nach Sobrero aus vier verschiedenen Substanzen
einer harzigen Substanz, in der Wärme auflöslich in Alkohol

1) Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. III. 105. — Sobrero,
der Chem. u. Pharm. LIV. 67.

Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol; aus einem andern Harz, wenig löslich in Aether, leicht löslich in heissem und kaltem Alkohol; aus einer gummiartigen Substanz, unlöslich in Alkohol und Aether und wenig löslich in Wasser; aus einer krystallisirbaren Substanz, Olivil genannt (§ 2322).

Nach Pelletier enthielt das Olivenharz auch Benzoësäure, aber Sobrero hat keine darin gefunden.

§ 2371. Das *Opopanax* ist ein Gummiharz aus einer Umbellifere, *Opopanax Chironium,* Koch. Man findet es im Handel in zwei Formen: entweder in zusammengeklebten Krumen oder in eckigen Blättern, es ist gewöhnlich gelb, trüb, spröde, von bitter scharfem Geschmack und aromatischem Geruch nach Petersilie und Myrrhe zugleich.

Nach der Analyse von Pelletier besteht das Opopanax aus folgenden Substanzen:

Harz	42,0
Gummi	33,4
Stärkmehl	4,2
Extractivstoff und Aepfelsäure	4,4
Holzfaser	9,8
Wachs	0,3
Flüchtiges Oel und Verlust .	3,9
	100,0.

Das Opopanaxharz schmilzt bei 100° und zersetzt sich schon bei wenig erhöhter Temperatur. Es enthält:

	Johnston.			$C_{40} H_{24} O_{14}$ (?)
Kohlenstoff	63,21	64,15	64,01	63,8
Wasserstoff	6,66	6,66	6,75	6,4
Sauerstoff	,,	,,	,,	29,8
				100,0.

Perubalsam, s. § 1695.

§ 2372. Das *Sagapen* ist ein Gummiharz, welches von der *Ferula persica,* W., zu kommen scheint und kommt zu uns aus Aegypten und Persien. Man findet es im Handel in Massen und zuweilen in losen Körnern, aussen röthlich gelb, im Innern mehr blass und durchsichtig. Es erweicht schon in der Wärme der Hand und hängt sich dann leicht an die Finger. Mit Wasser der Destillation

unterworfen, liefert es ein ätherisches Oel. Dieses ist blassgelb, sehr flüssig, leichter als Wasser, von knoblauchartigem, sehr unangenehmem Geruch, ähnlich dem der Assafötida. Der Geschmack, zuerst fade, wird nachher brennend und bitter, sehr ähnlich dem der Zwiebeln. Es scheint aus zwei Oelen zu bestehen, wovon das flüchtigere den Knoblauchgeruch in sehr hohem Grad besitzt, während das andere davon gänzlich frei ist und einen Geruch zugleich nach Terpentin und nach Campher besitzt.

Das Harz des Sagapen ist ein Gemenge von mehreren Substanzen, welche man mittelst Alkohol und Aether trennen kann.

Nach der Analyse von Brandes enthält das Sagapen[1]:

Harz	50,29
Gummi	32,72
Flüchtiges Oel	3,73
Schleim	3,48
Aepfels. u. schwefels. Kalk	0,85
Phosphorsauren Kalk	0,27
Wasser	4,60
Fremde Stoffe	3,30
Verlust	0,76
	100,00.

Das Sagapenharz enthält (nach Abzug von 0,22 Proc. Asche):

	Johnston	
Kohlenstoff	70,05	70,83
Wasserstoff	8,51	8,63
Sauerstoff	21,44	20,54
	100,00	100,00.

Johnston leitet aus vorstehenden Zahlen die Formel $C_{40} H_{29} O_9$ ab.

Das Sagapen gehört zur Zusammensetzung des Theriaks und des Gummipflasters.

Sandarak, s. § 1939.

§ 2373. Das *Drachenblut*[2]). Es kommen im Handel mehrere Harze dieses Namens vor. Die gemeinste Sorte kommt zu uns aus Sumatra und Borneo, von einer Palme der Gattung Potang (*Calamus Draco*, Willd.), und findet sich in der schuppigen Hülle der Früchte

1) Brandes, Neues Journ. der Pharm. v. Trommsdorff II. 2, 55.

2) Herberger, Journ. de Pharm. XVII. 225.

dieses Baumes. Es erscheint gewöhnlich in fingerdicken Stangen, eingewickelt in die Blätter dieses Baumes; es ist tief braunroth, undurchsichtig, spröde, geruch- und geschmacklos; das Pulver ist zinnoberroth. Ein andres Mal findet es sich in rosenkranzförmig aneinandergereihten Kugeln oder in Kuchen von ziemlich beträchtlichem Gewicht.

Herberger fand in einem Drachenblut in Kugeln: rothes, amorphes, saures Harz (*Draconin*) 90,7; in kaltem Aether lösliches Fett 2,0; oxalsauren Kalk 1,6; phosphorsauren Kalk 3,7; Benzoësäure 3,0.

Die alkoholische Auflösung des Harzes giebt mit mehreren Metallsalzen rothe oder violette Niederschläge.

Johnston [1]) fand in dem in Alkohol und Aether auflöslichen Theil eines Drachenbluts in Broden:

Kohlenstoff	74,25	74,00
Wasserstoff	6,45	6,66
Sauerstoff	19,30	19,34
	100,00	100,00.

Der Wirkung der Wärme unterworfen, schmilzt das Drachenblut zuerst und entwickelt bis 210° nur Wasser, welches Lackmus röthet und etwas Benzoësäure enthält, sowie etwas Aceton. Ueber diese Temperatur bläht sich das Harz auf und zersetzt sich, es entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxydgas, Wasser fährt fort sich zu bilden, dicke weisse Dämpfe erscheinen und eine schwärzlichrothe Flüssigkeit verdichtet sich in der Vorlage. Letzteres ist ein Gemenge von Benzoësäure und zwei Kohlenwasserstoffen (Toluen, § 1811 und Metastyrol, § 1662) und einer zusammengesetzten Flüssigkeit, welche mit Kali benzoësaures Salz giebt [2]).

---

1) Johnston, Ann. der Chem. u. Pharm. XLIV. 328.

2) Glenard u. Boudault, Compt. rend. de l'Acad. XVII. 503; XIX. 505; u. Journ. de Pharm. [3] IV. 274.

Durch die fortgesetzte Wirkung der rauchenden Salpetersäure auf das bei der trocknen Destillation des Drachenbluts erhaltene Toluen erhielten Glenard u. Boudault eine in kleinen Nadeln krystallisirte Säure, der sie die Formel $C_{16}H_6(NO_4)O_4$ ertheilen und Nitrodracylsäure nennen. Sie zeigt die Eigenschaften der Nitrobenzoësäure und ist auch wahrscheinlich nichts anderes.

§. 2374. Das *Scammonium*[1]) ist ein Gummiharz aus zwei Convolvulusarten (*C. Scammonia*, L. und *C. hirsutus*, Stev. nach Guibourt), welche in Syrien und Kleinasien vorkommen.

Man unterscheidet im Handel das Scammonium von Aleppo, das geschätztere, und das von Smyrna[2]).

Das Scammonium von Aleppo besserer Qualität bildet platte, ziemlich leichte Massen, im Innern oft voll Höhlen, auf dem Bruche matt und schwärzlich grau; dünne Splitter sind durchscheinend, wenn man sie unter der Lupe betrachtet. Es ist zerreiblich und von starkem Geruch, gewöhnlich mit grauem Staub bedeckt, welcher durch die gegenseitige Reibung der Stücke entsteht.

Ein andres Mal kommt das Scammonium von Aleppo in platten kreisrunden Kuchen vor. Es ist dann dicht, schwer, ohne Höhlung im Innern. Der Bruch ist glasig, schwarz, dünne Splitter sind stark durchscheinend; es ist zerreiblich und von ähnlichem, aber schwächerem Geruch wie das vorhergehende.

Das Scammonium von Smyrna ist von matt brauner Farbe, schwer, hart, nicht zerreiblich, von trübem, glasigem Bruch. Der Geruch ist schwach und doch unangenehm. Im Uebrigen sind seine Eigenschaften sehr verschieden, je nach der grössern oder geringern Veränderung, welche es im Handel erleidet.

Folgt die Analyse von drei Sorten Scammonium von Aleppo nach Clamor-Marquart:

Harz	84,25	78,5	77,0
Wachs	0,75	1,5	0,5
Extractivstoff	4,50	3,5	3,0
„ mit Salzen	„	2,0	1,0
Gummi mit Salzen	3,00	2,0	1,0
Stärkmehl	„	1,5	„
Stärkmehlhüllen, Bassorin u. Gluten	1,75	1,25	„
Albumin u. Fibrin	1,50	3,5	3,5
Thonerde, Eisenoxyd, kohlens. Kalk und Magnesia	3,75	2,75	12,5
Sand	3,50	3,50	2,0
	100,00	100,00	100,0.

---

1) Bouillon-Lagrange u. Vogel, Ann. de Chim. LXXII. 69. — Clamor-Marquart, Pharm. Centralbl., 28. October 1837. — W. Bull, Journ. de Pharm. [3] XXII. 446.

2) Man findet im Handel auch ein falsches Scammonium, angeblich von Montpellier, welches man in Südfrankreich aus dem ausgepressten Saft einer Pflanze aus

Kalt mit Alkohol digerirt, liefert das Scammonium eine gelbe Auflösung, welche beim Abdampfen ein hellgelbes, trübes, sprödes, bei 14°,2 schmelzbares Harz hinterlässt. Dieses Harz enthält:

	Johnston.			
Kohlenstoff	56,08	55,85	54,82	55,17
Wasserstoff	7,93	7,84	7,70	7,63
Sauerstoff	35,99	36,31	37,48	37,20
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Man sieht, dass das Scammoniumharz eine bedeutende Menge Sauerstoff enthält. Johnston drückt es durch die Formel $C_{40}H_{33}O_{20}$. aus.

Das Scammonium ist ein heftiges Purgirmittel. Es bildet einen Bestandtheil des Pulvis de tribus, der Bellost'schen Mercurialpillen, so wie einer grossen Zahl purgirender Latwergen und Tincturen.

Im Handel findet sich das Scammonium oft verfälscht mit Colophonium, Guajacharz oder Jalappaharz. Die Gegenwart der beiden ersten Harze erkennt man nach Bull daran, dass concentrirte Schwefelsäure eine dunkelkarmesinrothe Färbung davon annimmt, welche auf Zusatz von Wasser grünlich wird. Diese tritt bei reinem Scammoniumharz nicht ein. Ferner lässt Terpentinöl, welches das Colophonium auflöst, das Scammoniumharz fast vollkommen unaufgelöst zurück. Endlich unterscheidet es sich vom Jalappenharz durch seine vollständige Auflöslichkeit in Aether.

Flüssigen Storax, s. § 1695.

§ 2375. Der *Bernstein*[1]) findet sich reichlich an den Küsten des baltischen Meeres von Memel bis Danzig und ist ein erhärteter Balsam, welcher aus gewissen vorweltlichen Gewächsen ausgeschwitzt sein muss. Man gewinnt ihn[2]) in eigenen Minen, welche

---

der Familie der Asclepiadeen, dem *Cynanchum monspeliacum* bereitet und dem man verschiedene Harze oder andere purgirende Substanzen zusetzt.

1) Berzelius, Poggend. Ann. XII. 419; XIII. 93. — Robiquet u. Colin, Ann. de Chim. et de Phys. IV. 326. — Schrötter u. Forchhammer, Handwörterb. der Chemie v. Liebig, Poggend. u. Wöhler, Supplem. S. 535. — Elsner, Journ. f. prakt. Chem. XXXVI. 89. — Pelletier u. Walter, Ann. de Chim. et de Phys. [3] IX. 89. — Bley u. Diesel, Archiv f. Pharm. [2] LV. 171; und Pharm. Centralbl., 1849, S. 138. — Döpping, Ann. der Chem. u. Pharm. XLIX. 350; LIV. 239. — Reich, Arch. f. Pharm. [2] LI. 26.

2) Ueber die Gewinnung des Bernsteins in Preussen: G. Rose, Mineralogisch-

längs der Küsten angelegt sind, und sehr oft fischt man ihn mit Netzen unmittelbar aus dem Meer. Im Herbst werfen ihn die Stürme an's Land und man findet ihn dann mitten in den Tangmassen, welche die Sanddünen der baltischen Küste bedecken. Man findet ihn auch an vielen andern Orten in Deutschland, Frankreich, England, Sibirien in den Gebieten der Braunkohle. Man findet ihn zu Auteuil bei Paris, zu Soissons und Fimes bei Rheims, zu Noyer bei Gisors bei Chateaux d'Eu (Seine-Inférieur) u. s. w.

Der Bernstein ist fest, hart, zerbrechlich, bald durchsichtig und goldgelb, bald trüb und weisslich. Sein spec. Gewicht steht zwischen 1,065 und 1,070. Er ist geruch- und geschmacklos: beim Schmelzen dagegen verbreitet er einen eigenthümlichen aromatischen Geruch. Er nimmt beim Reiben sehr starke Harzelektricität an [1]).

Er ist vollkommen unauflöslich in Wasser; Alkohol, Aether; fette und flüchtige Oele ziehen nur ungefähr 10 bis 12 Proc. lösliche Theile aus. (Nach Dakin [2]) gelänge es, ihn vollständig in Terpentinöl und Alkohol zu lösen, wenn man ihn in einer zugeschmolzenen Röhre damit erhitzt.)

Nach Berzelius enthält der Bernstein ein flüchtiges Oel, Bernsteinsäure [3]) und zwei in Alkohol und Aether auflösliche Salze; diese Substanzen sind nur zufällig und der Hauptbestandtheil besteht aus einer eigenthümlichen in allen Lösungsmitteln unlöslichen Substanz, bekannt unter dem Namen *Bernsteinbitumen*.

Nach Schrötter und Forchhammer zeigt der durch Aether von allen löslichen Theilen befreite Bernstein die Zusammensetzung des Laurineencamphers, $C_{20} H_{16} O_2$.

An der Luft geschmolzen, verbreitet das Bernsteinbitumen einen Geruch nach verbranntem Fett; wenn man es in einem geschlossenen

---

geognostische Reise nach dem Ural; Berlin 1837. Im Auszug: Ann. der Chem. u. Pharm. XXVIII. 339.

Ueber die Entstehung des Bernstein: H. R. Göppert, Poggend. Ann. XXXVIII. 624. u. Ann. der Chem. u. Pharm. XXI. 71.

1) Die Ausdrücke elektrisch und Elektricität stammen von ἤλεκτρον, dem griech. Namen des Bernsteins.

2) Dakin, Ann. der Chem. u. Pharm. XII. 361.

3) Nach Hünefeldt (Jahrb. f. Chem. u. Phys. von Schweigger IX) zieht Salzsäure aus dem Bernstein ausser der Bernsteinsäure eine der Mellithsäure ähnliche Säure.

Gefäss erhitzt, schmilzt es zur dunkelbraunen Masse, durchsichtig wie Colophonium, leicht zerreiblich und wird beim Reiben stark elektrisch. Bei dieser Operation verflüchtigt sich ein gelbes Oel, welches anfangs einen Geruch nach Wachs, später nach geschmolzenem Bernstein entwickelt. Nach dem Schmelzen löst sich das Bernsteinbitumen nur sehr wenig in Alkohol, es ist wenig löslich in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Wenn es nicht vollkommen war, so lassen letztere bei ihrer Einwirkung eine weiche elastische Masse zurück.

Die trockne Destillation bietet drei wohl zu unterscheidende Phasen dar, welche sich durch die Natur der erhaltenen Producte charakterisiren. Der Einwirkung der Hitze in einer gläsernen Retorte unterworfen, erweicht der Bernstein, kommt in Fluss, bläht sich beträchtlich auf, entwickelt Bernsteinsäure, Wasser, Oel und brennbares Gas. (Das Bernsteinbitumen giebt keine Bernsteinsäure bei der Destillation; aber das Harz, welches man mit Aether aus dem Bernstein auszieht, liefert so viel als der Bernstein selbst.) In dem Maass, als sich die Bernsteinsäure entwickelt, lässt die Aufblähung nach und hört bald auf. Wenn man dann den erkalteten Rückstand (*Bernsteincolophonium*) untersucht, findet man, dass er einen glasigen Bruch und ein harziges Ansehen hat; wenn man ihn dagegen rasch erhitzt, so kommt er alsbald in lebhaftes Kochen, ohne sich aufzublähen, und liefert so viel Oel, dass es in einem Faden abfliesst. Endlich, wenn die Masse vollkommen verkohlt ist, wenn sich fast kein Oel mehr bildet und man verstärkt das Feuer bis zum Erweichen der Retorte, dann sublimirt sich eine gelbe Substanz von Wachsconsistenz. Wir werden weiter unten die Zusammensetzung dieser Destillationsproducte liefern (§ 2375*).

Wenn man Bernstein als Pulver mit concentrirter Kalilauge destillirt, so verdichtet sich in der Vorlage eine wässrige Flüssigkeit und ausserdem eine weisse Substanz, welche alle Eigenschaften des gewöhnlichen Camphers besitzt (Reich).

Der gepulverte Bernstein löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe, Wasser fällt die Auflösung, der Niederschlag scheint Schwefelsäure in chemischer Verbindung zu enthalten (Unverdorben).

Wenn man den Bernstein vor der Destillation mit Schwefelsäure versetzt, so erhält man mehr Bernsteinsäure, als bei der Destillation für sich. (Nach Bley und Diesel geben 500 Gran Bernstein mit 20

bis 30 Gran mit dem Doppelten dieses Gewichtes Wasser verdünnter Schwefelsäure höchstens 15 bis 30 Gran Bernsteinsäure.)

Wenn man den Bernstein in kleinen Portionen in einer Retorte mit Salpetersäure erhitzt, so schmilzt er anfangs und löst sich dann vollständig beim Kochen; wenn die Wirkung lange genug fortgesetzt wird, so erhält man eine Flüssigkeit, welche beim Concentriren Krystalle von Bernsteinsäure (ungefähr den zwölften Theil vom Gewichte des angewendeten Bernsteins) abscheidet. Die sauren Dämpfe, welche sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf den Bernstein verdichten lassen, enthalten eine weisse Substanz, welche die physischen Eigenschaften des Laurineencamphers besitzt; um dieselbe auszuziehen, neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit Kali, schüttelt sie hierauf mit Aether und überlässt die ätherische Flüssigkeit der Verdunstung (Döpping).

Man benutzt den Bernstein zur Darstellung von Kunstgegenständen. Man bearbeitet ihn auf der Drehbank oder schneidet ihn nach Art der Steine. Er dient gleichfalls zur Herstellung von Firnissen.

§ 2375ᵃ. Das *Brandöl*, welches man bei der Destillation des Bernsteins erhält, ist ein Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen. Den flüchtigsten Theil erhält man durch Erhitzen des Bernsteins unter Rothglühhitze; es beginnt bei 110° zu kochen, aber sein Siedepunkt steigt allmälig auf 260°, zugleich verdickt sich der Rückstand allmälig. Es wird durch Schwefelsäure in der Kälte zersetzt und färbt sich durch Chlorwasserstoffsäure und Chlor blau.

Der weniger flüchtige Theil bildet sich bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur; es fängt bei 240° an zu kochen und dieser Punkt steigt rasch auf 300°; Schwefelsäure, Salzsäure verändern es nicht. Nach Pelletier und Walter zeigen mehrere von diesen Oelen ziemlich die Zusammensetzung des Terpentinöls:

	Pelletier u. Walter [1].							
	a	b	c	d	e	f	g	h
Kohlenstoff	88,7	88,62	89,9	89,7	88,8	89,7	89,7	90,49
Wasserstoff	11,3	11,46	10,4	10,7	11,2	11,1	11,2	10,10.

1) a über wasserfreie Phosphorsäure destillirtes Oel, zwischen 130 u. 175° kochend, spec. Gewicht des Dampfes = 4,8; b über wasserfreie Phosphorsäure destillirt, kochend zwischen 175 u. 255°; c zwischen 210 u. 300° kochendes Oel;

Salpetersäure verändert das Bernsteinöl, indem es damit ein gelbes Harz bildet, welches den Geruch des Moschus hat.

Das Bernsteinöl gehört zu den Bestandtheilen des *Eau de Luce* (Spiritus salis ammoniaci succinatus), welches man in der Medicin zuweilen anwendet gegen Ohnmacht und den Biss giftiger Thiere.

Die *wachsartige Substanz*, welche bei der trocknen Destillation des Bernsteins übergeht, ist ein Gemenge von Oel, von einer gelben, von einer krystallinischen und von einer braunen bituminösen Substanz. Man trennt diese Substanzen durch Behandlung mit Aether und mit Alkohol.

Die gelbe Substanz scheint identisch zu sein mit dem Chrysen (Kohlenstoff 94,4; Wasserstoff 5,8). Es ist kaum auflöslich in siedendem Alkohol und in Aether. Es ist eher pulvrig als krystallinisch und erfordert zum Schmelzen eine Temperatur von 240°.

Die weisse krystallinische Masse (*Succiteren*) ist geschmack- und geruchlos, kaum auflöslich in kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in Aether, doch mehr als die gelbe Substanz; sie schmilzt gegen 160° bis 162° und destillirt über 300°, indem sie wie Wachs übergeht und etwas Kohle zurücklässt. In der Wärme löst sie Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe auf. Salpetersäure verharzt sie in der Wärme.

Sie enthält:

	Pelletier u. Walter.		
Kohlenstoff	95,6	95,3	95,8
Wasserstoff	5,6	5,8	5,5.

§ 2375[b]. *Terpentin*, s. § 1877.

Tolubalsam, s. § 1695.

Das *Xanthorraeaharz* oder *Acaroïdharz* wurde schon § 1516[a] beschrieben.

Nach Johnston enthält es:

Kohlenstoff	67,67	68,08
Wasserstoff	5,75	5,71
Sauerstoff	26,58	26,21
	100,00	100,00.

---

d zwischen 250 u. 370° kochendes Oel; e zwischen 130 u. 190° kochendes Oel, destillirt über Kali und wasserfreie Phosphorsäure; f zwischen 250 u. 270° kochendes Oel; g zwischen 260 u. 280° kochendes; h über 400° kochendes.

Johnston drückt vorstehende Zahlen durch die Formel $C_{40}H_{30}$ O_{12} aus.

§ 2376. *Fossile Harze.* Es finden sich im Mineralreich fossile Harze, welche grosse Aehnlichkeit mit den Harzen der wirklichen Vegetabilien darbieten. Mehrere fossile Harze (fossiles Wachs, Bergtalg) enthalten nur Kohlenstoff und Wasserstoff und reihen sich den Wachssubstanzen an, welche man unter dem Namen Paraffin zusammenfasst (§ 1333).

α. Der *Scheererit* [1]). Die Lignite von Utznach bei Zürich enthalten eine Substanz, welche in farblosen Tafeln krystallisirt, geschmack- und geruchlos, leicht löslich in Aether, wenig löslich in Alkohol. Er zersetzt sich durch Destillation in ein Oel und eine feste Substanz.

Er enthält:

	Kraus.	$n C_2 H$
Kohlenstoff	92,45	92,3
Wasserstoff	7,42	7,7
		100,0.

β. Der *Ozokerit* [2]) findet sich in der Moldau und in Gallizien in Schichten von bituminösem Thon und Sandstein (Magnus, Schroetter, Malaguti, Walter) und in England in den Steinkohlengruben von Newcastle (Johnston). Jaubert von Beaulieu und Desvaux haben im Departement Maine et Loire eine Substanz gefunden (*Naphthein*), welche viel Aehnlichkeit mit dem Ozokerit hat [3]).

1) Könlein, Poggend. Ann. XII. 336. — Macaire-Princep, Biblioth. univers. de Genève, Bd. LX. u. Poggend. Ann. XV. 294. — Kraus, ebenda XLIII. 141.

Vgl. auch über eine ähnliche Substanz: Trommsdorff, Ann. der Chem. u. Pharm. XXI. 126.

2) Magnus, Ann. de Chim. et de Phys. LV. 218. — Schrötter, Baumgärtners Zeitschrift IV. No. 2; u. Biblioth. univers. de Genève, Mai 1836. — Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. 390. — Walter, ebenda LXXV. 214. — Johnston, Lond. and Edinb. Philos. Magaz. 1838 [3] XII. 389 u. Journ. f. prakt Chem. XIV. 226.

3) Johnstons *Hatchetin* (Journ. f. prakt. Chem. XIII. 438) zeigt auch grosse Aehnlichkeit mit dem Ozokerit.

An den Ozokerit scheint sich gleichfalls der fossile Kautschuk oder das elastische Bitumen zu reihen, welches sich in England in den Bleiminen von Derbyshire findet, wo es von einer harzigen Substanz begleitet wird, bisweilen von Erdharz in Kugeln.

Der Ozokerit hat ein blättriges Gefüge, einen muschligen Bruch, Perlmutterglanz; in dicken Schichten ist er durchscheinend, braunroth mit grünlichem Reflex und gelben Flecken; in dünnen Schichten ist er braun oder gelbbraun.

Seine Consistenz ist etwas härter als die des Bienenwachses. Er hat einen schwachen Geruch nach Steinöl und wird beim Reiben elektrisch. Er enthält[1]:

	Magnus.	*Schrötter.*	*Malaguti.*	*Johnston.*	$n C_2 H_2$ (?)
Kohlenstoff	85,75	86,20	86,07	86,80	85,7
Wasserstoff	13,75	13,78	13,95	14,06	14,3
					100,0.

Er ist keine gleichartige Masse. Malaguti hat ihn durch kochenden Alkohol in zwei Substanzen zerlegt, die eine löslich in kochendem Alkohol und schmelzbar bei 75°, die andere unlöslich und schmelzbar bei 90°. Nach Johnston enthielt der Ozokerit sogar vier eigenthümliche Substanzen. Schmelz- und Siedepunkt des Ozokerits sind durch die verschiedenen Autoren nicht gleich angegeben worden.

Die trockne Destillation zersetzt den Ozokerit. 100 Th. liefern nach Malaguti:

Gas	10,34
Oelige Substanz	74,01
Feste krystallisirbare Substanz	12,55
Kohliger Rückstand . . .	3,10
	100,00.

Diese Zahlen sind jedoch nicht immer constant. Das feste Product der Destillation (*Wachs des Ozokerit*) krystallisirt aus Aether in perlmutterglänzenden Blättchen, schmelzbar bei 56°, destillirt bei 300° unter theilweiser Zersetzung und enthält[2]:

	Malaguti.	*Walter.*	$n C_2 H_2$
Kohlenstoff	85,96	85,85	85,7
Wasserstoff	14,04	14,28	14,3
			100,0.

Man hat ebenfalls dieselbe Substanz in den Kohlenlagern von Montrelais (Loire-Inférieure) und an verschiedenen andern Orten gefunden. (Vgl. Johnston, Journ. f. prakt. Chem. XIV).

1) Altes Atomgewicht des Kohlenstoffs.

2) Altes Atomgewicht des Kohlenstoffs.

Dieses Product nähert sich in seinen Eigenschaften den Wachsarten, welche man unter *Paraffin* begreift (§ 1323, 1332 u. 1333).

γ. Fossile Harze der dänischen Torfmoore[1]).

Steenstrup entdeckte in den Tannenüberresten der dänischen Torfmoore Krystalle, welche aus zwei Substanzen bestehen, welchen Forchhammer die Namen *Tekoretin* und *Phylloretin* gab. Man trennt beide Substanzen mittelst siedenden Alkohols. Das Tekoretin krystallisirt zuerst. Ein anderes krystallisirtes Harz, das *Xyloretin*, kann man aus fossilem Tannenholz ausziehen, indem man es mit starkem Alkohol behandelt, eintrocknet, in Aether auflöst und die ätherische Lösung der Verdunstung überlässt. Ein viertes Harz endlich, das *Boloretin*, scheidet sich in amorphem Zustand beim Erkalten des alkoholischen Extracts des fossilen Tannenholzes ab.

Das *Tekoretin* krystallisirt in grossen Prismen, schmelzbar bei 45°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, wenig löslich in Alkohol; es destillirt ohne Zersetzung ungefähr beim Siedepunkt des Quecksilbers. Das Chlor greift es an und verwandelt es in eine krystallinische Substanz; Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure und in ein braunes Harz, welches Stickstoff zu enthalten scheint. Nach dem Mittel von vier Analysen enthält das Tekoretin[2]):

	Forchhammer.	$n\,C_5\,H_4$ (?)
Kohlenstoff	87,17	88,2
Wasserstoff	12,84	11,8
		100,0.

Das *Phylloretin* krystallisirt in perlmutterglänzenden, biegsamen Blättchen, ist schmelzbar bei 87°,2, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, in Aether leichter als Tekoretin löslich. Es destillirt beim Siedepunkt des Quecksilbers. Es verhält sich zu Chlor und Salpetersäure wie Tekoretin. Nach dem Mittel von zwei übereinstimmenden Analysen enthält es:

	Forchhammer.	$n\,C_8\,H_3$ (?)
Kohlenstoff	90,18	90,9
Wasserstoff	9,24	9,1
		100,0.

1) Forchhammer, Ann. der Chem. u. Pharm. XLI. 39. — Vgl. auch die Zusammensetzung der Harze aus dem holländischen Torf, von Mulder § 1940.

2) Forchhammer nimmt die Formel $C_{10}\,H_8$ an.

Das *Xyloretin* erhält man in verworrenen Prismen, schmelzbar bei 165°, nicht ohne Zersetzung flüchtig, unlöslich in Alkohol und Aether. Es entwickelt Wasserstoff beim Schmelzen mit Kalium, unter Bildung einer Verbindung, welche aus Alkohol krystallisirt. Es ergab bei der Analyse im Mittel:

		$C_{40} H_{32} O_4$ (?)
Kohlenstoff	78,97	79,0
Wasserstoff	10,87	10,5
Sauerstoff	,,	10,5
		100,0.

Das *Boloretin* erscheint als graues Pulver von erdigem Aussehen.

Es enthält:

	Forchhammer.			$C_{40} H_{32} O_6$ (?)
Kohlenstoff	73,46	74,19	75,50	75,0
Wasserstoff	11,50	11,84	11,70	11,0
Sauerstoff	,,	,,	,,	14,0
				100,0.

δ. Der *Scleretinit*[1]), welchen man in den Kohlengruben der Umgebung von Wigan (Lancashire) findet, ist ein in Masse schwarzes Harz, als Pulver zimmetfarben, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren.

Er enthält:

	Mallet.	
Kohlenstoff	76,74	77,15
Wasserstoff	8,86	9,05
Sauerstoff	10,72	10,12
Asche	3,68	3,68.

Nach Abzug der Asche scheint die organische Substanz nach der Formel $C_{20} H_{14} O_2$ zusammengesetzt zu sein.

ε. Der *Middletonit*[2]) findet sich in den Kohlengruben von Newcastle und Middleton bei Leeds, er ist ein röthlichbraunes Harz, kaum auflöslich in Alkohol, Aether und Terpentinöl und hat 1,6 spec. Gewicht.

---

1) Mallet, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXV. 135.

2) Johnston, Journ. f. prakt. Chem. XIII. 436; XIV. 442.

Er enthält:

	Johnston.
Kohlenstoff	86,43
Wasserstoff	8,01
Sauerstoff	5,56.

An die oben genannte Substanz reihen sich auch verschiedene andere fossile elastische Harze aus England an, welche von Johnston[1]) beschrieben wurden.

ζ. Das *fossile Harz von Girona* [2]) hat man in beträchtlicher Menge in einem goldführenden porphyrischen Alluvium gefunden, welches zu Girona bei Bucaramanga (Neugranada) ausgebeutet wird. Es ist durchsichtig, blassgelb, schmilzt leicht, ist unauflöslich in Alkohol und schwillt in Aether an; sein spec. Gewicht ist etwas grösser als das des Wassers.

Es ist dem Bernstein ähnlich, liefert aber bei der Destillation keine Bernsteinsäure.

Es enthält:

	Boussingault.
Kohlenstoff	82,7
Wasserstoff	10,8
Sauerstoff	6,5
	100,0.

Kautschuk und Guttapercha.

§ 2377. Der *Kautschuk* [3]) oder das *Gummi elasticum* ist das Product der Austrocknung eines Milchsaftes, den man durch Einschnitte aus vielen Pflanzen des südlichen Amerika's und Ostindiens erhält, namentlich von *Jatropha elastica* oder *Hevea guianensis* und andrer

1) Vgl. die Anm. S. 427 über fossilen Kautschuk.

2) Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. [3] VI. 507.

3) Macquer, Mémoires de l'Acad. des sciences de Paris 1768 S. 209. — Achard, Chym. Phys. Schr. — Trommsdorff, Chem. Annal. v. Crell, 1792, 1. 524. — Fourcroy, Ann. de Chim. XI. 225. — Fourcroy u. Vauquelin, ebd. LV. 296. — Faraday, The quart. Journ. of Science, Liter. and the Arts XI. 19. — Payen, Compt. rend. de l'Acad. XXXIV. 2 u. 453. — Adriani, Verhand. over de Gutta percha en Caoutchouc, Utrecht 1850; im Auszug: Pharm. Centralbl. 1851, 17 u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 519.

2) Faraday hat in einem ähnlichen Safte, aus einem südamerikanischen Baum, nach England in einer versiegelten Flasche versendet, gefunden:

grosser Bäume aus den Familien der Artocarpeen, Euphorbiaceen und Asclepiadeen.

Die Gewinnung des Kautschuks wird in Brasilien, Guiana, Java, Singapore, Asam u. s. w. betrieben. Man streicht den Saft auf ungebrannte flaschenförmige Thongefässe und trocknet ihn in der Sonne. Hält man die Dicke der Schichte für hinreichend, so zerbricht man die Flasche. Dieses Verfahren ertheilt dem Kautschuk Birn- oder Kürbisform und so kommt er nach Europa. Seit einiger Zeit erhält man ihn auch in Blättern oder grossen dicken Platten.

Der Milchsaft mehrerer anderer Pflanzen (*Ficus Carica, Euphorbia Characias*, E., *Cyparissias officinalis*, E., *Papaver somniferum, Asclepias syriaca, Lactuca sativa*, *Cichorium Intybus,* mehrere Arten von *Sonchus* etc.) enthält eine dem Kautschuk ähn-

---

Kautschuk	31,70
Wachs und Bitterstoff	7,13
In Wasser, nicht aber in Alkohol lösliche (gummiartige?) Theile	2,90
Lösliches Eiweiss	1,90
Wasser, Essigsäure u. Salze . .	56,37
	100,00.

Der Saft war gelb, von Rahmconsistenz, 1,01174 spec. Gewicht, von dem Geruche der sauren Milch, war offenbar zum Theil verändert, gerann beim Erhitzen, so wie auch durch Alkohol.

Nach Adriani besitzt der frisch ausgezogene Milchsaft saure Reaction, unter dem Mikroskop erscheint er als helle Flüssigkeit, worin eine grosse Anzahl Kautschukkugeln schwimmen.

Eine Probe des aus den Spitzen der Zweige der Pflanze gewonnenen Saftes enthielt:

Kautschuk	9,57
In Alkohol und nicht in Aether lösliches Harz . .	1,58
Magnesiasalz einer organ. Säure, welche schwer lösliche Salze mit Kali und Natron bildet und in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether lösliche Substanz (Zucker?)	0,36
In Wasser lösliche Substanz, die sich mit Alkalien gelb färbt, nicht zu den Eiweisssubstanzen gehörend (Dextrin?) und Spuren von Kalk- und Natronsalzen	2,18
Wasser	82,30

liche Substanz, unlöslich in Wasser und Alkohol, aber auflöslich in Aether.

Der Kautschuk ist erst ein Jahrhundert lang in Europa bekannt. Ein gewisser Fresneau machte seine Entdeckung in Cayenne und 1751 veröffentlichte La Condamine die erste wissenschaftliche Beschreibung davon. Später beschäftigten sich mehrere Chemiker damit, insbesondere Macquer, Achard, Trommsdorff, Fourcroy und Faraday. In jüngster Zeit hat Payen neue Studien über Kautschuk bekannt gemacht. Gregory, Bouchardat und Himly haben die Producte der trocknen Destillation dieses Körpers untersucht.

§ 2378. Um den eigenthümlichen Stoff des Kautschuks im Zustande der Reinheit zu erhalten, empfiehlt Faraday mit dem Milchsaft, der ihn enthält, auf folgende Weise zu verfahren: Man verdünnt diesen Saft mit seinem vierfachen Volum Wasser und lässt das Gemenge in einem Trichter, dessen Hals verstopft ist, stehen; nach 24 Stunden öffnet man den Kork und lässt die helle Flüssigkeit abfliessen, auf deren Oberfläche der Kautschuk in Form eines Rahms schwimmt; man verdünnt letzteren von neuem mit Wasser, lässt absetzen und das Wasser abfliessen und wiederholt diese Operationen, bis das abfliessende Wasser vollkommen klar ist. Hierauf breitet man den Rahm auf einer porösen Fläche, z. B. Gyps, aus, um das Wasser, womit er gemengt ist, aufzusaugen; zuletzt unterwirft man ihn der Wirkung der Presse.

Der Kautschuk des Handels hat gewöhnlich eine bräunliche Farbe, ist geruch- und geschmacklos, von einem spec. Gewicht zwischen 0,92 und 0,96, ist unveränderlich an der Luft, weich, biegsam, undurchdringlich und ausserordentlich elastisch. In gelinder Wärme erweicht er so weit, um ihn mit sich selbst zu löthen; bei ungefähr 125° kommt er in Fluss, nimmt Theerconsistenz an und behält diesen Zustand nach dem Erkalten Jahre lang; noch stärkere Hitze zersetzt ihn und er giebt dann bei der Destillation flüchtige riechende Oele (§ 2380), welche die Eigenschaft haben, ihn schnell aufzulösen. Mit einer Kerzenflamme in Berührung gebracht, fängt er rasch Feuer und verbrennt unter Verbreitung eines starken Rauches.

Nach Faraday zeigt der unmittelbar aus dem Milchsaft erhaltene und durch Waschen gereinigte Kautschuk die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffes:

Kohlenstoff	87,2
Wasserstoff	12,8
	100,0.

Nach Payen[1]) enthält der Kautschuk des Handels in wechselnden Verhältnissen einen leicht löslichen, dehnbaren und klebenden unmittelbaren Bestandtheil, einen wenig auflöslichen, elastischen Bestandtheil, kleine Mengen Fett, ätherisches Oel, Farbstoff, Stickstoffsubstanz (Pflanzeneiweiss) und Wasser.

Wenn man unter dem Mikroskop sehr dünne Blätter von Kautschuk untersucht, so beobachtet man daran zahlreiche Poren von unregelmässiger Abrundung, die mit einander in Verbindung stehen und die sich selbst unter dem capillaren Einflusse von Flüssigkeiten erweitern, welche keine lösende Kraft auf das Kautschuk haben. Diese Porosität des Kautschuk erklärt die Leichtigkeit, womit er von verschiedenen Flüssigkeiten durchdrungen wird, welche keine chemische Einwirkung darauf haben: so können dünne Abschnitte von Kautschuk, wenn sie einen Monat lang in Wasser eingetaucht werden, bis 26 Proc. Wasser unter Zunahme ihres Volums aufnehmen. Absoluter Alkohol durchdringt den Kautschuk gleichfalls leicht. Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und andere flüchtige Oele dringen rasch in die Poren des Kautschuk, schwellen ihn stark und scheinen ihn zu lösen, allein was man hier gewöhnlich für eine vollkommene Lösung hält, ist in der Wirklichkeit nach Payen eine Zwischenlagerung des gelösten Theils in dem stark geschwellten Antheil, welcher die ursprüngliche Form erweitert beibehält und nun sehr leicht zu zerreissen ist.

Nach demselben Chemiker kann man mit Hilfe einer zureichenden Menge jedes Lösungsmittels diese beiden Bestandtheile des Kautschuks fast vollständig trennen, wenn man die Flüssigkeit erneuert, ohne den sehr stark geschwellten, aber nicht gelösten Rückstand zu bewegen oder zu zerreissen. Die leicht auflöslichen Theile schwanken zwischen 0,3 und 0,7, je nach der Beschaffenheit des Kautschuk und der Art des Auflösungsmittels; aber die Eigenschaften der beiden Bestandtheile bleiben nach ihrer Trennung und Verdampfung des Lösungsmittels bestimmt.

---

1) Payen giebt an, dieselben Verhältnisse ($C_8 H_7$) bei verschiedenen Analysen des Kautschuks erhalten zu haben.

Die nicht gelöste Substanz ist minder klebend, aber zäher; sie hält den grössten Theil des braunen Farbstoffes zurück. Die lösliche Substanz, namentlich die zuerst gelöste, klebt beträchtlich stärker, ist weicher, minder elastisch, minder zähe und minder gefärbt.

Wasserfreier Aether zieht aus durchsichtigem, bernsteingelben Kautschuk 66 Proc. weisser auflöslicher Substanz und hinterlässt 34 Proc. fahlgelber Substanz.

Wasserfreies, gut rectificirtes Terpentinöl scheidet von der gewöhnlichen braunen Varietät des Kautschuks 49 Proc. lösliche, bernsteingelbe Substanz und 51 Proc. braune, unlösliche Substanz. Terpentinöldampf auf Kautschuk geleitet entzieht ihm ein ätherisches Oel von starkem Geruch, der an gewöhnlichen Kautschuk erinnert.

Ein Gemenge von 6 Volumen Aether und 1 Volum absoluten Alkohol schwellt den Kautschuk so, dass er sein Volum vervierfacht, und löst nur den weniger cohärenten, wenig zähen, aber stark klebenden Theil.

Nach Payen ist das beste Lösungsmittel ein Gemenge von 6 oder 8 Theilen absolutem Alkohol und 100 Theilen Schwefelkohlenstoff; wenn man dieses Verhältniss von Alkohol dem Schwefelkohlenstoff zusetzt, welcher so viel Kautschuk enthält, dass er sich einige Tage lang als eine nicht sehr consistente, trübe oder durchscheinende Gallerte erhält, so sieht man eine rasche Verflüssigung und Aushellung eintreten; neuer Zusatz von Alkohol zu der Flüssigkeit fällt Kautschuk, löst sich aber in Schwefelkohlenstoff wieder auf.

Die meisten Säuren sind ohne Einwirkung auf Kautschuk bei gewöhnlicher Temperatur. Doch greift ihn concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure langsam an, indem sie sich selbst zersetzen. Chlor und Alkalien greifen ihn nicht an.

§ 2379. Die Anwendungen des Kautschuks sind sehr zahlreich: Man bedient sich desselben zum Auswischen des Bleistifts, zur Darstellung elastischer Bälle, Röhren für chemische Apparate, Hörröhren, Schuhe und undurchdringliche Stoffe.

Die Erfindung der undurchdringlichen Gewebe aus Kautschuk verdankt man den Indiern; diese Industrie hat seit zwanzig Jahren einen merkwürdigen Aufschwung genommen.

Es ist gelungen, den Kautschuk in sehr dünne Fäden zu verwandeln, woraus man elastische Gewebe verfertigt. Gerard, Manu-

facturbesitzer von Grenelle hat beobachtet, dass, wenn man Kautschukfäden auf das Sechsfache ihrer Länge ausdehnt und auf 100° erwärmt, diese Ausdehnung bleibend wird und die Fäden können dann einer ähnlichen Ausdehnung unterworfen werden.

Man wendet häufig statt des reinen den sogenannten *vulcanisirten* Kautschuk an, d. h. den, welchem man Schwefel einverleibt, entweder unmittelbar, oder mittelst Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel oder Mehrfachschwefelkalium. In Folge dieser Schwefelung behält zwar der Kautschuk seine Geschmeidigkeit und Elasticität, erweicht aber weit weniger und wird weit weniger klebend durch die Einwirkung der Wärme. Man schreibt gewöhnlich Hancock, einem englischen Fabrikanten (1843), die Entdeckung der vortheilhaften Eigenschaften zu, welche der Kautschuk durch die Vulcanisirung erlangt [1]).

Der geschmolzene Kautschuk ist sehr vortheilhaft zum Schmieren der Hähne; ein mit Kautschuk bestrichener Korkstöpsel ist völlig undurchdringlich.

Durch Versetzen des in teigigen Zustand aufgelösten Kautschuks mit Leinöl und einer gewissen Menge Harz erhält man einen Firniss für Kupferstichplatten.

Der Kautschuk gehört auch zur Zusammensetzung des *Marineleims*, der beim Calfatern der Schiffe verwendet wird.

Man hat in London Sicherheitsboote aus Kautschuk und zerriebenem Kork gefertigt.

§ 2380. *Trockne Destillation des Kautschuks* [2]). — Wenn man den Kautschuk des Handels der Destillation unterwirft, so zersetzt sich das Eiweiss, welches er enthält, zuerst bei einer Temperatur, wo der Kautschuk schmilzt, ohne sich zu verändern.

---

1) Vgl. über diese Industrie Payen, Compt. rend. de l'Acad. XXXIV. 453.
Nach Deville (l'Institut 1853, 93) enthält der vulcanisirte Kautschuk oft Bleiweiss und Zinkoxyd. Um ihn zu untersuchen, behandelt ihn D. zuerst mit siedender Salpetersäure, um ihn zu zertheilen, hierauf übersättigt er mit Aetzkali und leitet Chlor in die Flüssigkeit. Blei- und Zinkoxyd, so wie eine weisse harzige Substanz scheiden sich ab, während sich der Schwefel vollständig oxydirt; durch Essigsäure kann man die Oxyde vom Harz trennen.

2) Gregory, Ann. der Chem. u. Pharm. XVI. 61. — Himly, ebenda XXVII. 40. — Bouchardat, Journ. de Pharm. Sept. 1837, S. 454; und Ann. der Chem. u. Pharm. XXVII. 30.

Die Quantität dieser ersten Zersetzungsproducte ist wenig beträchtlich; sie bestehen aus Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Wasser, Ammoniak und einem stinkenden, in Aether löslichen Oel; dieses Oel verbindet sich mit Säuren und wird durch Alkalien davon getrennt; die Luft zersetzt es schnell, wie auch seine Verbindungen mit Säuren. Man findet ausserdem im Destillat eine an Ammoniak gebundene Säure, welche nach Himly sehr viele Aehnlichkeit mit der Pyroschleimsäure hat. Man muss die Hitze steigern, nachdem diese Producte übergegangen sind, um den Kautschuk zum Kochen zu bringen; ist der Kochpunkt erreicht, so entfernt man sogleich den grössten Theil des Feuers; man sieht dann ein gelbliches Oel überdestilliren, hierauf ein anderes von brauner Farbe und endlich bei sehr hoher Temperatur ein schwarzes, während Kohle in der Retorte zurückbleibt.

Fractionirt man die Producte, so erhält man ein Kohlenwasserstofföl, dessen Siedepunkt sehr veränderlich ist.

Nach Himly hat das flüchtigste Oel ein spec. Gewicht von 0,654, kocht zwischen 33 u. 44° und wird in der Kälte nicht fest.

Die Oele, welche man alsdann auffängt, haben ein spec. Gewicht, welches zwischen 0,654 u. 0,962 schwankt. Sie enthalten um so mehr Kohlenstoff, je schwerer sie sind und je höher der Siedepunkt liegt.

Gregory hat beobachtet, dass, wenn man das zwischen 36 und 65° (spec. Gew. = 0,673) kochende Oel mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, das Gemenge sich schwärzt unter Entwicklung von schwefliger Säure, und Wasser trennt dann ein Oel davon, welches bei 220° kocht und dessen Zusammensetzung ziemlich dieselbe ist, wie die des ursprünglichen Oels.

Himly erhielt durch wiederholtes Fractioniren ein Oel, welches zwischen 140 und 200° destillirte; er schüttelte es mit 1 Theil Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser, dann mit Kalilauge, unterwarf es hierauf der Destillation und fing von diesem neuen Producte nur das auf, was zwischen 166 und 170° überging, sättigte es mit trocknem Chlorwasserstoffgas, löste es in Alkohol, schied es wieder durch Wasser ab, trocknete es über Chlorcalcium und rectificirte wiederholt, zuerst über Baryt und dann über Kalium.

Himly giebt dem so gereinigten Oel den Namen *Kautschin*. Es wird bei — 30° noch nicht fest. Sein spec. Gewicht ist 0,842 *

flüssigem und 4,461 in gasförmigem Zustand. Es destillirt bei 171°. Es macht Fettflecke auf Papier, ist fast unlöslich in Wasser, mengt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen.

Es enthält:

	Himly.	$C_{20}H_{16}$
Kohlenstoff	88,44	88,2
Wasserstoff	11,56	11,8
		100,0.

Kalium verändert das Kautschin nicht. Wasserstoffhyperoxyd verharzt es; die metallischen Hyperoxyde haben keine Wirkung darauf. Wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich damit unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung einer Säure, deren Barytsalz auflöslich ist.

Chlor und Brom wirken auf das Kautschin. Das *Chlorkautschin* ist bei gewöhnlicher Temperatur wenig flüssig und von 1,443 spec. Gewicht; bei der Destillation entwickelt es Chlorwasserstoffsäure; wenn man es über eine Basis destillirt, giebt es ein weniger Wasserstoff enthaltendes Oel als das Kautschin.

Das *chlorwasserstoffsaure Kautschin* scheint $C_{20}H_{16}HCl$ zu enthalten (Analyse: Kohlenstoff 70,7; Wasserstoff 9,57; Chlor 20,36). Man erhält es durch Behandlung des Kautschuks mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Es ist ein bräunliches Oel von 0,950 spec. Gewicht, von starkem und angenehmem Geruch und widerlichem Geschmack. Es destillirt nicht ohne Zersetzung. Durch die alkalischen Laugen wird es nicht angegriffen, aber es zersetzt sich durch trockne Destillation über eine Basis.

Das *bromwasserstoffsaure Kautschin* erhält man wie das chlorwasserstoffsaure und ihm ist es auch ähnlich.

§ 2381. Bouchardat erhielt Resultate, welche von denen von Himly verschieden sind, indem er die Producte der trocknen Destillation des Kautschuk durch Frostmischungen verdichtete.

Der flüchtigste Theil war ein Gemenge von drei Kohlenwasserstoffen, wovon der eine über 0° kochte, mit einem spec. Gewicht von 0,63 bei -- 4° und in der Kälte nicht gefrierend; der zweite bei 14,5 kochend, von 0,65 spec. Gewicht und in der Kälte gefrierend; der dritte bei ungefähr 51° kochend und von 0,69 spec. Gewicht bei

15°. Bouchardat betrachtet den ersten Kohlenwasserstoff als identisch mit Tetrylen (§ 1048); der zweite wäre ein eigenthümlicher Körper (*Kautschen*), isomer mit dem vorhergehenden [1]; der dritte wäre *Eupion* [2], welches Reichenbach bei der Destillation des Holztheers erhielt.

Was den am wenigsten flüchtigen Theil der Producte der trocknen Destillation des Kautschuks betrifft, so enthielt er ein Kohlenwasserstofföl (*Heveen*), bernsteingelb, von scharfem Geschmack, von 0,921 spec. Gewicht bei 21°. Dieser Kohlenwasserstoff kochte bei 315°, mischte sich in allen Verhältnissen mit Aether, Alkohol, fetten und ätherischen Oelen und zeigte die Zusammensetzung des ölbildenden Gases [3]). Er absorbirte rasch das Chlor und nahm die Wachsconsistenz an. Er verharzte sich zum Theil durch Schwefelsäure und verwandelte sich dann in ein bei 228° kochendes, durch concentrirte Säuren unangreifbares Oel.

§ 2382. Die *Gutta-Percha* [4]), welche grosse Aehnlichkeit mit dem Kautschuk besitzt, ist in dem absteigenden Saft der *Isonandra Percha*, Hooker, einem zur Familie der Sapoteen gehörigen Baume, auf Borneo und den andern asiatischen Inseln, enthalten. Die Eingeborenen dieser Gegenden wenden die Gutta-Percha fast ausschliesslich zur Verfertigung von Axtstielen an, welche eine

---

1) Die Analyse des Kautschen hat (nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffes) ergeben:

	Bouchardat.		nC_2H_2
Kohlenstoff	85,09	85,41	85,7
Wasserstoff	13,77	14,59	14,3
			100,0.

2) Frankland betrachtet das Eupion grossentheils als aus Amylhydrür bestehend.

3) Analyse des Heveen (altes Gewicht des Kohlenstoffs):

	Bouchardat.		nC_2H_2
Kohlenstoff	86,82	85,24	85,7
Wasserstoff	13,18	14,76	14,3
			100,0.

4) Soubeiran, Journ. de Pharm. [3] XI. 17. — Vogel, Sohn, ebenda XIII. 333. — Payen, ebenda XXII. 172; Compt. rend. de l'Acad. XXXV. 109. — Adriani, vgl. Kautschuk § 2377.

gewisse Geschmeidigkeit und eine sehr grosse Stärke besitzen. Erst seit 1844 führt man sie nach Europa aus. Pinang und Singapore sind die Hauptstapelplätze derselben.

Gegenwärtig reinigt man die Gutta-Percha für zahlreiche Anwendungen, indem man sie durch Raspeln in kaltem Wasser zertheilt, welches zum grossen Theil die organischen Substanzen und die löslichen Salze in die Höhe hebt und die Abscheidung von Holztheilen und erdigen Substanzen erleichtert. Man vollendet die Reinigung mit lauwarmem Wasser in mehreren Gefässen, trocknet hierauf und vereinigt das Product zu einer teigigen Masse, indem man es mit Dampf von ungefähr 110° in einem Kessel mit doppelter Wand erhitzt.

Die so zubereitete Gutta-Percha wird hinlänglich weich, so dass sie gut klebt und sich leicht verbindet; in Blätter gewalzt, in Riemen von jeder Dicke oder in Röhren von verschiedenen Durchmessern ausgezogen oder in alle Arten von Formen gepresst, erlangt sie nach langsamem Erkalten eine ausserordentliche Festigkeit und Zähigkeit. Indessen genügt eine kleine Menge dazwischen kommenden Wassers, um den Zusammenhang der Theile zu hindern oder den Widerstand der Löthstellen aufs Spiel zu setzen.

Die fabrikmässig gereinigte Gutta-Percha ist von rothbrauner Farbe, wird beim Reiben elektrisch und leitet die Elektricität und Wärme schlecht. Sie hat 0,979 spec. Gewicht. Bei der gewöhnlichen Temperatur unseres Klimas von 0 bis 25 Grad ist sie von ungefähr einer Zähigkeit wie starkes Leder und von einer etwas geringeren Biegsamkeit; gegen 48° erweicht sie und wird teigig, obgleich noch sehr consistent. Ihre Dehnbarkeit ist bei 45 bis 60° von der Art, dass man sie leicht in dünne Blätter walzen und in Drähte oder Röhren ausziehen kann. Ihre Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit vermindern sich in dem Masse, als die Temperatur abnimmt. Das Abformen, erleichtert durch Temperatur und Pressung, vermag die feinsten Details und die Politur der Formen wiederzugeben. Sie besitzt bei keiner Temperatur die elastische Dehnbarkeit, welche den Kautschuk auszeichnet. Eine Stunde lang einer Temperatur von 10° unter 0 ausgesetzt, bewahrte sie ihre Geschmeidigkeit, nur wenig verringert.

In den verschiedenen Formen besitzt die Gutta-Percha eine eigenthümliche Porosität. Man kann sich von ihrer merkwürdigen Nei-

gung, diese poröse Structur anzunehmen, leicht überzeugen: man bringt einen Tropfen einer Auflösung in Schwefelkohlenstoff auf eine Glastafel; die freiwillige Verdunstung verwandelt diese Lösung schnell in eine weissliche Haut; betrachtet man dieselbe unter dem Mikroskop, so kann man deutlich die zahlreichen Höhlungen unterscheiden, wovon sie durchbohrt ist. Man kann dieselben mittelst eines Tropfens Wasser noch sichtbarer machen, das Wasser dringt allmälig ein, indem es die Wände erweitert, und bald erscheint die Masse trüb; unter dem Mikroskop zeigen sich die Höhlungen erweitert.

Man sieht ähnliche Resultate, wenn man die dünnen Blätter lange unter Wasser lässt, welche man beim Abdampfen von Gutta-Perchalösung in der Wärme durchsichtig erhält.

Die poröse Structur der Gutta-Percha verwandelt sich in eine fasrige durch Ausziehen, welches ihre Länge verdoppeln kann: sie ist nun wenig dehnbar und erträgt, bevor sie zerreisst, mehr als das Doppelte von der Kraft, welcher es bedarf, um die erste Verlängerung zu bewirken. Die gewöhnliche Gutta-Percha widersteht dem kalten Wasser, der Feuchtigkeit sowie den verschiedenen Einflüssen, welche die Gährungsprocesse hervorrufen; allein sie lässt sich erweichen, sie zeigt eine oberflächliche teigige Schmelzung unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen im Sommer. Der Wirkung einer stufenweise erhöhten Temperatur unterworfen, schmilzt sie und kommt in's Kochen, ohne sich merklich zu färben. Die durchscheinende Flüssigkeit entwickelt reichliche Dämpfe, welche sich zu einem ölartigen, fast farblosen Körper verdichten; die letzten Portionen des Destillats sind braunorange; es bleibt ein kohliger Absatz in dünner Schichte.

Sie wird durch alkalische Lösungen, selbst ätzende und concentrirte, nicht angegriffen; Ammoniak, die verschiedenen Salzlösungen, mit Kohlensäure gesättigtes Wasser und die verdünnten Mineralsäuren sind ohne Wirkung auf Gutta-Percha; schwache geistige Getränke (Wein, Cider, Bier) greifen sie nicht an; selbst Branntwein löst kaum Spuren davon. Olivenöl scheint in der Kälte die Gutta-Percha nicht anzugreifen, löst sie aber in geringer Menge in der Wärme und lässt dieselbe beim Erkalten wieder herausfallen.

Das einfache Hydrat der Schwefelsäure färbt sie braun und zerstört ihren Zusammenhang unter bemerkbarer Entwicklung von schwefliger Säure.

Concentrirte Salzsäure greift sie langsam an, färbt sie braun, allmälig dunkler und macht sie brüchig.

Flüssige Fluorwasserstoffsäure, selbst rauchende, ist ohne Wirkung; dies gestattet, diese Säure in Gutta-Perchaflaschen aufzubewahren (Städeler) [1]).

Das erste Hydrat der Salpetersäure greift sie sehr lebhaft an unter Entwicklung reichlicher röthlicher Dämpfe.

In der Kälte und selbst in der Wärme löst sich nur ein Theil (0,15 bis 0,22) der Gutta-Percha in wasserfreiem Alkohol und Aether.

Benzin und Terpentinöl lösen sie in der Kälte theilweise, in der Wärme aber fast ganz.

Der Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen sie in der Kälte, die Auflösungen können unter einer wohl verschlossenen Glocke, welche die Verdunstung verhindert, geschehen; das Filter hält die fremden röthlichbraun gefärbten Stoffe zurück, während die Auflösung klar und fast farblos durchgeht. Die filtrirte Flüssigkeit in einer Schale der Luft ausgesetzt, lässt das Auflösungsmittel entweichen und scheidet die Gutta-Percha weiss als mehr oder minder dicke Platte ab, welche sich in dem Mass zusammenzieht, als sich die zwischengelagerte Flüssigkeit verflüchtigt.

§ 2383. Nach Payen besteht die gereinigte Gutta-Percha aus drei unmittelbaren Bestandtheilen: aus einer eigenthümlichen Substanz oder *reiner Gutta*, einem weissen krystallinischen Harz und einem gelben Harz. Man trennt diese Substanzen mittelst kochenden absoluten Alkohols.

α. Der Theil, welcher der Wirkung dieses Lösungsmittels widersteht, ist die reine Gutta; dies ist die reichlichste dieser drei Substanzen, sie bildet wenigstens 75 und bis 82 Procente der Gesammtmasse. Sie ist weiss, undurchsichtig, geschmeidig und in dünne Blätter streckbar; bei 50° erweicht sie und wird allmälig klebend; gegen 100° zeigt sie eine Art teigiger Schmelzung. Stärker erhitzt schmilzt sie mehr, kommt ins Kochen und destillirt unter Bildung eines Brandöls und von gasförmigen Kohlenstoffverbindungen. Sie wird durch Reiben sehr schnell elektrisch.

Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether, löst sich aber in der Wärme in Benzin; die bei 30° gesättigte Auflösung gesteht beim Er-

1) Städeler, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVII. 137.

kalten zur durchscheinenden Masse; sie löst sich in der Wärme auch in Terpentinöl. Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen die reine Gutta in der Kälte.

Soubeiran fand in mit kochendem Alkohol und Aether möglichst von harzigen Substanzen gereinigter Gutta-Percha:

Kohlenstoff	83,5	83,5	83,4
Wasserstoff	11,3	11,6	11,5
Sauerstoff	5,2	4,9	5,1
	100,0	100,0	100,0.

Soubeiran ist der Ansicht, dass die reine Gutta keinen Sauerstoff enthält, und schreibt ihn einem Gemenge von Harzsubstanz zu, welche der Einwirkung des Lösungsmittels widerstanden zu haben scheint; die reine Gutta hätte nach S. dieselbe Zusammensetzung wie der Kautschuk.

Concentrirte Schwefelsäure greift die reine Gutta an und zerstört sie langsam unter Entwicklung von schwefliger Säure. Concentrirte Salpetersäure oxydirt sie lebhaft. Concentrirte Salzsäure greift sie allmälig an und färbt sie dunkelbraun.

β. Das *weisse Harz* kommt zu gleicher Zeit mit dem gelben Harz in Auflösung, wenn man Gutta-Percha mit kochendem absolutem Alkohol behandelt; beim Erkalten setzt die Flüssigkeit krystallinische Körner ab, welche aus zwei Harzen bestehen, welche man hierauf kalt mit absolutem Alkohol behandelt; dieser löst dann das gesammte gelbe Harz und lässt den grössten Theil des weissen unberührt.

Dieses zeigt sich als eine leichte pulvrige Masse von amorphem Ansehen, welche aber unter dem Mikroskop blättrige durchscheinende Krystalle wahrnehmen lässt. Es fängt bei 160° zu schmelzen an; zwischen 175 und 180° ist es vollkommen ölig, durchsichtig und ohne bemerkbare Färbung, beim Erkalten gesteht es, erleidet eine Zusammenziehung, wobei es reisst, bleibt durchsichtig und ist etwas schwerer als Wasser.

Es ist leicht löslich in Terpentinöl, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, kochendem absolutem Alkohol; die freiwillige Verdunstung der beiden letzteren Lösungsmittel lässt es in langen, perlmutterglänzenden, strahlenförmig gruppirten Blättern krystallisiren.

Es ist unangreifbar von alkalischen Auflösungen, wie von verdünnten Säuren.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen es lebhaft an.

Salzsäure greift es nicht an.

Mehrere Eigenschaften nähern es dem Brean, welches Scribe aus dem Icicaharz erhielt.

γ. Das *gelbe Harz* ist amorph, durchscheinend, citronengelb oder hell orange, je nach der Dicke, etwas schwerer als Wasser, fest und selbst hart und zerbrechlich bei 0°, wird aber in dem Mass geschmeidiger, als die Temperatur steigt, bei 50° erleidet es eine teigige Schmelzung, bei 100 oder 110° wird es vollkommen flüssig. Mehr erhitzt kann es in's Kochen kommen, aber dann erleidet es eine wesentliche Veränderung, wird braun, entwickelt saure Dämpfe und Kohlenwasserstoffgas.

Dieses Harz hält den Alkohol hartnäckig zurück, welcher es auflöste; man trennt durch Erhitzen auf 100° im Vacuum bis zum völligen Aufhören der Aufblähung.

Es ist in der Kälte auflöslich in Alkohol, Aether, Benzin, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; alle diese Flüssigkeiten lassen es beim Verdunsten in amorphem Zustand zurück.

Weder verdünnte Säuren, noch concentrirte Säuren greifen es an.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen es lebhaft an. Concentrirte Salzsäure greift es nicht an.

Producte der trocknen Destillation.

§ 2384. *Bitume* und *Asphalte*. — *Bitume* heissen klebrige, gewöhnlich schwarze oder braune Substanzen, welche ziemlich leicht schmelzen, bald bei der Temperatur des siedenden Wassers oder selbst darunter, bald bei höherer Temperatur. Der Name *Asphalte* wurde insbesondere für feste Bitume angewendet.

Frankreich besitzt eine ziemlich grosse Zahl von Bitumlagern, so in den basaltischen Tuffen der Auvergne, im Tertiärsand zu Gabian bei Pezenas, zu Lobsann und Bechelbronn (Niederrhein), in den obern Kreidelagern zu Orthez und Caupenne bei de Dax, zu Seyssel bei der Rhonemündung in die Isère etc. Die Bitumlager sind gleichfalls sehr

zahlreich in der Schweiz, in verschiedenen Theilen von Deutschland, Russland, Polen, der neuen Welt etc.

Gewisse Bitume sind unauflöslich in Alkohol; die andern zum Theil löslich, zum Theil unlöslich. Die meisten werden von Aether oder Terpentinöl angegriffen; sie lassen dann oft als Rückstand kohlige Substanzen oder eine andere unangreifbare bituminöse Substanz, deren Schmelzpunkt verschieden ist von dem des ursprünglichen Bitums.

Der Destillation unterworfen, liefern die Bitume mehr oder weniger klebrige Substanzen, zuweilen ziemlich flüssige Oele (§ 2386); der Rückstand von der Destillation besteht in einer Art glänzender, sehr aufgeblähter Kohle oder in einer fixen bituminösen Substanz, welche oxydirt ist.

Die Bitume werden zu verschiedenen Zwecken benutzt. Die von Natur aus flüssigen und klebrigen dienen zur Wagenschmiere, zum Theeren der Taue und anderer Gegenstände der Marine. Man mengt sie auch mit Sand und Kies zum Pflastern der Trottoire, Terrassen etc. Die alten Aegypter bedienten sich des Bitums vom Asphaltsee häufig zum Einbalsamiren ihrer Todten.

§ 2385. Nach Boussingault[1]) sind die klebrigen Bitume Gemenge von zwei bestimmten Substanzen: die eine, das Asphalten, ist auflöslich und fix; die andere, das Petrolen, ist ölig und flüchtig. Wenn man das Bitum mit Wasser destillirt, kann man den grössten Theil des Petrolens verflüchtigen.

Ueber Chlorcalcium getrocknet und rectificirt erscheint das Petrolen (des Bitums von Bechelbronn) als blassgelbes Oel von wenig auffallendem Geschmack, von einem Geruch nach Bitum; es hat ein spec. Gewicht von 0,891, bei 21°; eine Kälte von 12° nimmt ihm seine Flüssigkeit nicht. Es macht Fettflecke auf Papier und brennt unter Verbreitung eines dicken Rauches. Es kocht bei 280°; die Dichtigkeit des Dampfes wurde = 9,415 gefunden. Es enthält:

	Boussingault.			$C_{40}H_{32}$
Kohlenstoff	87,1	87,1	87,3	88,2
Wasserstoff	12,1	12,2	11,9	11,8
				100,0

1) Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. 141; LXXIII. 442. — Völckel, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXV. 139.

Die Formel $C_{40}H_{32}$ bildet das Doppelte von der des Terpentinöls und entspricht einer Dichtigkeit des Dampfes = 9,5 (4 Volume). Man bemerkt, dass die Zusammensetzung des Petrolens auch der der Naphtha sehr nahe steht.

Die Behandlung des Bitums mit Alkohol entzieht nur einen Theil des Petrolens; aber man bringt es dahin, es ganz zu verflüchtigen, wenn man das Bitum wenigstens 48 Stunden lang in einem Trockenraum auf ungefähr 250° erhitzt. Der Rückstand besteht aus Asphalten. Dieses ist schwarz, sehr glänzend, von muschligem Bruch. Gegen 300° wird es minder elastisch und beginnt sich zu zersetzen, bevor es schmilzt. Es brennt wie die Harze.

Es gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

	Boussingault.	$C_{40}H_{30}O_6$
Kohlenstoff	74,2	77,5
Wasserstoff	9,9	9,4
Sauerstoff	,,	13,1
		100,0.

Diese Analyse scheint anzuzeigen, dass das Asphalten aus dem Petrolen entsteht durch Oxydation [1]).

Die Zusammensetzung mehrerer bituminöser Substanzen ist nach Boussingault [2]):

	Jungfernharz von Bechelbronn (Niederrhein).	Flüssiges Bitum aus der Gegend von Hatten (Niederrhein).	Fester Asphalt von Coxitambo (Peru).	
Kohlenstoff	87,0	87,4	87,3	87,4
Wasserstoff	11,1	12,6	9,7	9,7
Stickstoff u. Sauerstoff	1,1	0,4	1,7	1,6.

§ 2386. Bei der trocknen Destillation des Asphalts erhält man ein gelbes Oel, ein Gemenge aus Kohlenwasserstoffen und oxydirter Substanz in kleiner Menge. Dieses Gemenge beginnt gegen 90° zu kochen; aber der Siedepunkt erhebt sich allmälig auf 250°; es zeigt folgende Zusammensetzung:

1) Boussingault nimmt die Formel $C_{40}H_{32}O_6$ für das Asphalten an.

2) In einer früheren Analyse fand Boussingault nur 76 Proc. Kohlenstoff für den Asphalt von Coxitambo.

	Völckel.	
	Zwischen 90 u. 200° aufgefangenes Oel von 0,817 spec. Gew. bei 15°	Zwischen 200 u. 250° aufgefangenes Oel von 0,868 spec. Gew. bei 15°
Kohlenstoff	87,37	87,55
Wasserstoff	11,65	11,56
Sauerstoff	0,98	0,89
	100,00	100,00.

Diese Zahlen nähern sich denjenigen sehr, welche man mit dem Bernsteinöl erhält (§ 2375*).

Mit Salpetersäure behandelt, verwandelt sich das Asphaltöl in ein Harz vom Geruch des Moschus und der bittern Mandeln.

Wenn man Asphaltöl mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, löst sich ein Theil des Oeles auf, während ein andrer Theil oben auf schwimmt. Wird letzteres abgenommen, mit Kali gewaschen und der Rectification unterworfen, so giebt es ein öliges Gemenge, dessen Siedepunkt zwischen 90 und 250° schwankt und dessen Dichtigkeit (d) zwischen 0,784 und 0,867 bei 15° steht. Wenn man dieses Gemenge fractionirt, so erhält man Oele, welche alle dieselbe Zusammensetzung haben, wie folgende Analysen von Völckel zeigen:

	Oel, welches kocht				
	zwischen 90 u. 100°; d = 0,784.	zwischen 120 u. 150°; d = 0,790.		zwischen 150 u. 180°; d = 0,802.	zwischen 180 u. 200°; d = 0,817.
Kohlenstoff	87,56	87,59	87,56	87,31	87,34
Wasserstoff	12,34	12,30	12,50	12,59	12,69

	Oel, welches kocht		Berechnet nach der Formel $n\,C_8\,H_5$
	zwischen 200 u. 220°; d = 0,815.	zwischen 220 u. 250°; d = 0,867.	
Kohlenstoff	87,48	87,40	87,80
Wasserstoff	12,60	12,40	12,20.

Diese Zahlen lassen sich durch die Formel $n\,C_8\,H_5$ ausdrücken; man bemerkt jedoch, dass sie denen sehr nahe stehen, welche Boussingault durch die Analyse des Petrolens erhielt.

Die angeführten Oele haben sämmtlich nahebei den nämlichen Geruch, sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure greift sie kaum an. Concen-

trirte Salpetersäure löst sie nicht auf; beim Sieden verflüchtigt sich die Säure zum grossen Theil, während in sehr kleiner Menge ein gelbes, schweres Oel entsteht.

§ 2387. *Naphtha* nennt man ein riechendes Oel, welches aus mehreren flüchtigen Kohlenwasserstoffen besteht, sich fertig gebildet im Mineralreich findet und grosse Analogie mit dem Oel zeigt, welches man durch Destillation der Bitume und Asphalte erhält. Diese Substanzen begleiten übrigens die Naphtha häufig. Die natürliche Naphtha ist stets verunreinigt mit fremden Substanzen, welche sie mehr oder minder dunkelbraun färben; in diesem Zustande hat sie gewöhnlich den Namen *Steinöl*. Man findet es reichlich an den Ufern des caspischen Meeres, in Persien, China, Italien (im Dorfe Amiano, im Herzogthum Parma etc.), wo man es zur Beleuchtung braucht. In Frankreich geniesst das Steinöl von Gabian (Herault) einen gewissen Ruf als Wurmmittel.

Mehrere Chemiker [1]) haben sich mit Untersuchung der rectificirten Naphtha beschäftigt. Dumas betrachtet sie als einfache Substanz, allein aus den neueren Versuchen von Blanchet u. Sell, sowie von Pelletier und Walter geht hervor, dass sie mehrere verschiedene Kohlenwasserstoffe enthält.

Die Resultate der älteren Versuche sind:

	Th. v. Saussure.	*Thomson.*	*Ure.*	*R. Heimann.*	*Dumas.*	
Kohlenstoff	88,02	82,2	83,04	85,88	86,4	87,83
Wasserstoff	11,98	14,2	12,31	14,12	12,7	12,30.

Th. v. Saussure's Analyse wurde mit Naphtha von Amiano gemacht, welche bei 85°,5 kocht, von 0,836 spec. Gewicht in flüssigem und 2,833 in Dampfzustand; die übrigen Analysen nähern sich der persischen Naphtha.

Blanchet u. Sell erhalten vier verschiedene Oele durch die Rectification der Naphtha (A Siedepunkt von 94° spec. Gewicht = 0,749 bei 15°; B Siedepunkt 215°, spec. Gewicht 0,849). Pelletier u. Walter unterscheiden drei Oele (C Siedepunkt zwischen 85 u.

1) Th. de Saussure, Ann. de Chim. et de Phys. IV. 314; VI. 308. — R. Hermann, Poggend. Ann. XVIII. 368. — Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. L. 237. — Blanchet u. Sell, Ann. der Chem. u. Pharm. VI. 308. — Pelletier u. Walter, ebenda XXXVI. 335; und Journ. de Pharm. XXVI. 549.

90°, spec. Gewicht des Dampfes = 3,40; D Siedepunkt 115°, spec. Gew. des Dampfes = 4,0; E Siedepunkt 190°, spec. Gewicht des Dampfes = 5,3).

Die Zusammensetzung dieser Oele ist [1]:

	Blanchet u. Sell.			Pelletier u. Walter.		
	A	A	B	C	D	E
Kohlenstoff	84,70	85,40	87,70	86,5	85,7	86,7
Wasserstoff	14,36	14,23	13,00	13,8	14,6	13,2.

Die Naphtha ist unlöslich in Wasser; sie verlangt ungefähr 8 Th. Alkohol von 36° B. zur Auflösung bei einer Temperatur von 12°; sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether und ätherischen Oelen. Sie löst in der Wärme $^1/_{14}$ Phosphor und $^1/_{12}$ Schwefel; diese setzen sich aber beim Erkalten wieder ab. Sie löst $^1/_8$ Jod und absorbirt Chlorwasserstoff- und Ammoniakgas (Saussure).

Rectificirt, dient sie zur Aufbewahrung des Kalium und Natrium. Um sie zu dieser Anwendung brauchbar zu machen, schüttelt Böttger [2]) 1 Kil. rohe Naphtha wiederholt mit 120 bis 180 Grammen rauchender Schwefelsäure, lässt das Gemenge einige Tage stehen, decanthirt das auf den durch die Säure verkohlten Substanzen schwimmende Oel, schüttelt es mit Wasser und rectificirt es über gebrannten Kalk.

Chlor und Brom greifen die Naphtha an. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen sie in der Wärme.

§ 2388. *Producte der Destillation des Holzes* [3]). — Die Körper, welche sich durch die Wirkung der Wärme auf das Holz bilden, sind äusserst zahlreich und verschieden nach der Art des Holzes und nach den Harzen oder andern Substanzen, welche es enthält. Die

1) Diese Analysen sind mit dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs gerechnet. Pelletier u. Walter nennen *Naphtha* das Oel C = $C_{14} H_{13}$, *Naphthen* das Oel D = $C_{16} H_{16}$; *Naphthol* das Oel E = $C_{24} H_{22}$.

Alle diese Oele sind vielleicht blos polymer n $C_2 H_2$.

2) Böttger, Beiträge z. Physik u. Chemie 1837 S. 109; u. Ann. der Chem. u. Pharm. XXV. 100.

3) Reichenbach, Journ. f. prakt. Chem. I. 1. 377. Jahrb. f. Chem. u. Physik LIX. 436; LXI. 175, 273; LXII. 46, 129, 273; LXV. 295, 461; LXVI. 301; LXVII. 1, 57, 274; LXVIII. 1, 57, 228, 239, 295, 351, 399; LXIX. 19, 175, 241. — Völckel, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXX. 306 u. 309; LXXXVI. 66 u. 331. Poggend. Ann. LXXXII. 496; LXXXIII. 272 u. 557.

Temperatur, bei welcher die Destillation ausgeführt wird, hat offenbar auch einen grossen Einfluss auf die Beschaffenheit der Zersetzungsproducte.

Diese Producte sind gasförmig, flüssig oder fest; ein Theil der flüssigen Producte ist auflöslich in Wasser, ein anderer ist darin nicht löslich und besitzt eine ölige oder klebrige Consistenz. Letztrer bildet das, was man den *Holztheer* nennt; er enthält die festen Theile in Auflösung oder Suspension in den flüssigen Producten.

Die gasförmigen Producte bestehen grossentheils aus Kohlensäure, Kohlenoxydgas, ölbildendem und Grubengas. Die flüssigen Substanzen sind Gemenge von Wasser, Essigsäure (Holzessig § 477), Methylhydrat (Holzgeist § 332), essigsaurem Methyl (§ 488), Aceton (§ 462), Kreosot (§ 1353), sowie von mehreren Kohlenwasserstoffverbindungen (Toluen § 1811; Xylen § 1832; Cumen § 1835) und sauerstoffhaltiger Oele. Unter den festen Producten bemerkt man einen Kohlenwasserstoff (Paraffin), ähnlich dem, welchen man erhält durch die Wirkung der Hitze auf Wachssubstanzen (§ 1323, 1332, 1333).

Die Destillationsproducte des Holzes sind stets von klebrigen, mehr oder weniger gefärbten Substanzen begleitet, welche die Hauptmasse des Theers bilden. Dieser enthält ausserdem eine beträchtliche Menge Ammoniak [1]; man findet dieses auch in Verbindung mit Essigsäure, welche in der wässrigen Flüssigkeit enthalten ist.

Durch mehrere Destillationen mit Wasser von flüchtigen Substanzen befreit, lässt der Theer zuletzt eine harzähnliche Substanz zurück, welche sich leicht mit Alkalien verbindet.

§ 2389. Wenn man den Holztheer einer neuen Destillation mit Wasser unterwirft, so geht zuerst nebst saurem Wasser ein gelbes Oel über, welches auf der Oberfläche der wässrigen Flüssigkeit schwimmt; später geht ein dickes, gleichfalls gefärbtes Oel über, welches schwerer als Wasser ist.

Das *Oel, welches leichter als Wasser ist* [2], ist sehr zusammengesetzter Natur. Der Rectification unterworfen, beginnt es bei 70°

---

1) Sowie eine sehr kleine Menge einer organischen Basis (Völckel).

2) Nach Völckel ist das *Eupion* von Reichenbach (Journ. f. prakt. Chem. I. 377; Ann. der Chem. u. Pharm. VIII. 217) ein Gemenge von Substanzen, welche das leichte Theeröl bilden.

Nach Reichenbach erhält man das Eupion am besten durch die trockne Destil-

zu sieden, aber dieser Punkt steigt allmälig auf 250; das spec. Gewicht der verschiedenen Theile des Oels schwankt zwischen 0,841 und 0,877.

Nach Völckel sind die flüchtigsten Theile, welche zwischen 70 und 100° übergehen, vorzüglich zusammengesetzt aus essigsaurem Methyl und Aceton, etwas Benzin (sowie von Xylit und Mesit, § 340), welche Völckel als isomer mit Aceton betrachtet.

Die Antheile, welche zwischen 100 und 150° übergehen, enthalten vorzüglich Methyloxyd (§ 465), sowie isomere Oele, Benzin, Toluen und Xylen. Um diese Kohlenwasserstoffe von den sauerstoffhaltigen Oelen zu trennen, behandelt man das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure, die sich der letztern bemächtigt.

Die minder flüchtigen Antheile, welche zwischen 150 und 200° kochen, bestehen gleichfalls aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen (unter denen man das Cumen findet) und sauerstoffhaltigen Oelen, die man durch dasselbe Verfahren trennen kann. Völckel glaubt, dass die sauerstoffhaltigen Oele Kapnomor enthalten.

Das *Oel, welches schwerer ist als Wasser.* Das dicke, schwere, gelbe Oel, welches man in der zweiten Periode der Destillation des Holztheers erhält, ist ein Gemenge von Oelen, welche leichter als Wasser und von Aetzkali nicht angreifbar sind und von andern von Aetzkali löslichen oder angreifbaren und zum Theil schwerer als Wasser. Unter diesen letztern bemerkt man vorzüglich das *Kreosot*, das *Kapnomor* und ein anderes Oel (*Pyroxanthogen*), welches sich in *Pyroxanthin* verwandelt.

α. Das Kreosot wurde bereits beschrieben (§ 1353).

β. Das *Kapnomor* [1]) erhält man nach Völckel durch Kochen der alkalischen Lösung des Holztheeröls, welches schwerer als Wasser ist. Wenn man dieses Oel mit Kalilauge behandelt, so scheiden sich

---

lation des Kohlsaatöls, es kocht dann bei 47°. Dieser Siedepunkt kann gehen bis 169° in andern Proben von Eupion; dies ist abhängig von der Art der Ausziehung und der Temperatur ihrer Bildung. Es ist einleuchtend, dass eine Flüssigkeit von so veränderlichem Siedepunkt ein bloses Gemenge ist.

Frankland ist der Ansicht, Reichenbachs Eupion bestehe zum Theil aus Eupion.

Vgl. auch: Hess, Ann. der Chem. u. Pharm. XXIII. 241. — Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. 324. — Bouchardat, Ann. der Chem. u. Pharm. XXVII. 30.

1) Vom griechischen *καπνός*, Rauch und *μοῖρα*, Theil.

die leichten Oele ab, welche es enthält, während das Kreosot, Kapnomor und ein anderes Oel in Auflösung gehen; beim Kochen der braunen alkalischen Flüssigkeit destillirt das Kapnomor mit den Wasserdämpfen über. Es scheint sogar, das Kapnomor entsteht unter diesen Umständen zum Theil durch Umwandlung des Kreosot.

Das Kapnomor ist ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, einem spec. Gewichte fast gleich (0,995 bei 15°,5) dem des Wassers; es siedet zwischen 180 und 208°. Es ist in reinem Zustande unlöslich in Wasser, unlöslich in Kali, wohl aber theilweise auf Kosten des Kreosots (Völckel).

Es enthält:

	Völckel[1]).			
	a	b	c	$C_{40} H_{22} O_4$ (?)
Kohlenstoff	81,16	81,18	81,31	81,64
Wasserstoff	7,89	7,81	7,77	7,48
Sauerstoff	,,	,,	,,	10,88
				100,00.

Reichenbach's[2]) Kapnomor zeigt die meisten Eigenschaften von Völckel's Kapnomor und wäre nach letzterem ein nur wenig durch die Wirkung der Schwefelsäure verändertes Product, welche Reichenbach als Reinigungsmittel anwendete.

Das Kapnomor löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe auf; die Auflösung entfärbt sich auf Zusatz von Wasser und enthält dann eine gepaarte Säure (Reichenbach, Völckel), deren Kalisalz krystallisirbar ist (Reichenbach). Salpetersäure verwandelt das Kapnomor in Oxalsäure, Pikrinsäure und eine andre krystallinische Substanz (Reichenbach).

γ. Das *Pyroxanthin* scheint das Resultat der Einwirkung auf eine der im schweren Holztheeröl enthaltenen Substanzen zu sein (Völckel).

Scanlan hat zuerst das Pyroxanthin im rohen Holzgeist beobachtet; Gregory[3]) unterwarf es einer aufmerksamen Prüfung. Letztrer

1) Die drei Analysen wurden mit drei verschiedenen Portionen Kapnomor vorgenommen. Siedepunkt von a 200 bis 202°; von b 202 bis 204°; von c 204 bis 208°.

2) Reichenbach, Journ. f. prakt. Chem. I. 1.

3) Gregory, Ann. der Chem. u. Pharm. XXI. 143.

erhielt es auf folgende Weise: man unterwirft den rohen Holzgeist der Destillation, fängt etwa 15 Proc. davon auf, sättigt das Destillat mit Kalkhydrat und unterwirft es einer neuen Destillation. Man erhält so einen gefärbten Rückstand, der den Ueberschuss des angewendeten Kalks, essigsauren Kalk, ein bräunliches Harz und Pyroxanthin enthält. Dieser Rückstand wird zuerst mit verdünnter Salzsäure behandelt und der in der Säure unlösliche Theil wird mit siedendem Alkohol aufgenommen; die harzige Substanz löst sich dann zuerst. Die letzten alkoholischen Abkochungen enthalten das Pyroxanthin.

Es krystallisirt in langen gelben, geruchlosen Nadeln, unlöslich in Wasser, in der Wärme auflöslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, fast unlöslich in Ammoniak und kochender Kalilösung. Es schmilzt bei 144°; in einer an einem Ende geschlossenen Röhre erhitzt, verflüchtigt es sich nicht ohne Zersetzung; aber wenn man es in einem Luftstrom erhitzt, sublimirt es schon bei 134°.

Es enthält[1]:

	Apjohn.	*Gregory.*			$C_{20} H_8 O_4$ (?)
Kohlenstoff	74,1	73,8	74,7	74,8	75,0
Wasserstoff	6,1	5,5	5,3	5,5	5,0
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	20,0
					100,0.

Concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salzsäure lösen das Pyroxanthin auf, indem sie sich dunkelroth färben; Wasser schlägt aus der Auflösung Flocken von theilweise verändertem Pyroxanthin nieder. Concentrirte Salpetersäure greift es lebhaft an, indem sie es in Oxalsäure und eine Nitrosubstanz verwandelt. Chlor verwandelt es in der Wärme in eine braune harzähnliche Substanz unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure.

§ 2390. Ausser den angegebenen Substanzen liefert der Holztheer bisweilen mehrere andre, denen Reichenbach die Namen *Picamar, Cedriret* und *Pittacall* giebt, deren chemische Beschaffenheit noch sehr problematisch ist.

Das *Picamar*[2]) ist ein Oel von 1,10 spec. Gewicht, fühlt sich

1) Correctionen nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffes. — Gregory nimmt die Formel $C_{21} H_9 O_4$ an.

2) Von *pix*, Pech, und *amarum*, bitter.

fettig an, ist von schwachem Geruch, brennend bitterem Geschmack. Es kocht gegen 270° und verbindet sich mit den Alkalien wie das Kreosot, und bildet damit krystallisirbare Verbindungen.

Das *Cedriret*[1]) lässt sich aus dem Kreosot ausziehen, indem man die Auflösung des Kreosots in Kali mit Essigsäure sättigt. Ein Theil des Oels scheidet sich dann ab, während ein andrer in dem essigsauren Kali gelöst bleibt. Man destillirt dann die Flüssigkeit; die mittleren Portionen, welche man erhält, geben allmälig mit schwefelsaurem Eisenoxyd einen rothen Niederschlag, welcher aus kleinen Nadeln besteht. Dies ist das Cedriret. Diese Substanz färbt sich bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure dunkelblau. Reichenbach schreibt dem Cedriret die Färbung des Holztheers zu.

Das *Pittacall*[2]) ist ein Product der Einwirkung des Baryts auf das Theeröl. Es ist auflöslich in den Säuren und wird durch die Alkalien daraus niedergeschlagen. Es ist unauflöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es verbindet sich mit der Thonerde und kann auf Geweben niedergeschlagen werden.

§ 2391. *Destillationsproducte der bituminösen Schiefer*[3]). — Bei der Destillation der bituminösen Schiefer erhält man ausser den entzündlichen Gasen ein Brennöl von dicker Consistenz. Wird dieses der Rectification bei steigender Temperatur unterworfen, so lässt sich eine Reihe flüchtiger Oele abscheiden, deren Siedepunkt zwischen 80 und 300° schwankt.

Ihre Zusammensetzung ist[4]):

	80 bis 95°		120 bis 121°	169°	nC_2H_2
Kohlenstoff	86,0	85,7	86,2	85,60	85,7
Wasserstoff	14,3	14,1	13,6	14,50	14,3
					100,0.

Man bemerkt, dass die Zusammensetzung der Schieferöle sich der des ölbildenden Gases[5]) nähert.

---

1) Von *Cedrium*, dem Namen der Alten für Holzessig, und *rete*, Netz.

2) Von *πίττα*, Harz und *καλός*, schön.

3) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. 321.

4) Altes Atomgewicht des Kohlenstoffs.

5) Wenn man die Destillationsproducte des käuflichen Schieferöls fractionirt, sie mit Schwefelsäure behandelt und durch wiederholte Destillationen über ge-

Das Oel, welches zwischen 80 und 85° übergeht, wird farblos, wenn man es mit Schwefelsäure behandelt und über Kalihydrat rectificirt; es hat dann ein spec. Gewicht von 0,714 und hat viele Aehnlichkeit mit der Naphtha in Zusammensetzung und Eigenschaften. Das Chlor entwickelt im Sonnenlicht Chlorwasserstoffsäure daraus und verdickt es.

Wenn man die Oele, deren Siedepunkt zwischen 80 und 150° ist, mit kochender concentrirter Salpetersäure behandelt, so erhält man eine eigenthümliche Säure (*Ampelinsäure*, § 1603) in sehr kleiner Menge.

§ 2392. Das *Ampelin* ist eine andre Substanz, welche dem Kreosot ähnlich ist. Laurent erhielt sie mit dem Schieferöl, dessen Siedepunkt zwischen 200 und 280° steht.

Zur Darstellung des Ampelins schüttelt man dieses Oel wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure; hierauf mischt man es mit dem fünfzehnten oder zwanzigsten Theil seines Volums Aetzkalilösung und lässt es einen Tag lang stehen; man findet dann zwei Schichten in der Flasche, wovon die untere wässrige mehr beträgt, als die angewendete Kalilösung. Man giesst die untere Schichte ab und schüttelt sie mit schwacher Schwefelsäure, welche ein Oel davon scheidet, das an die Oberfläche kommt; man nimmt dies mit einer Pipette ab, bringt es in einen Ballon und erwärmt es gelinde mit seinem zehn- oder zwanzigfachen Volum Wasser; das Ampelin löst sich auf und es scheidet sich eine kleine Menge Oel ab, welche man beseitigt; hierauf setzt man zur wässrigen Lösung einige Tropfen Schwefelsäure; das Ampelin scheidet sich dann an der Oberfläche ab.

Es besitzt eine schwache gelblich braune Färbung; sehr rein wäre es vielleicht farblos. Es hat Aehnlichkeit mit einem ziemlich dünnflüssigen fetten Oel; es ist in Alkohol auflöslich; Aether löst es in allen Verhältnissen; einer Kälte von —20° ausgesetzt, wird es nicht fest.

---

schmolznes Kalihydrat und wasserfreie Phosphorsäure reinigt, erhält man nach Saint-Evre (Compt. rend. de l'Acad. XXIX. 339) folgende Kohlenwasserstoffe:

$C_{36}H_{34}$	kochend zwischen	275 u. 280°
$C_{28}H_{26}$	„ „	255 u. 260°
$C_{24}H_{26}$	„ „	215 u. 220°
$C_{18}H_{16}$	„ „	132 u. 135°.

Der Autor dieser Anmerkung giebt keine näheren Details.

Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser auf, wenn man es mit seinem vierzig- oder fünfzigfachen Volum Wasser mischt. Der Destillation unterworfen, zersetzt es sich und liefert Wasser, ein leichtes Oel und Kohle.

Seine wässrige Lösung verhält sich eigenthümlich zu den Reagentien: einige Tropfen Schwefelsäure, selbst sehr verdünnte, scheiden daraus das Ampelin ab. Salpetersäure wirkt ebenso. Kali und Ammoniak trüben im ersten Augenblick die Auflösung schwach; aber durch Umschütteln und Erwärmen hellt sich die Flüssigkeit wieder auf. Kohlensaures Ammoniak trübt die Flüssigkeit. Kohlensaures Kali und Natron wirken eben so, aber die Flüssigkeit wird beim Erhitzen klar. Chlorammonium, Chlornatrium, phosphorsaures Natron scheiden das Ampelin ab. Wenn man die Auflösung des Ampelins in Aetzkali oder in kohlensaurem Kali mit Kochsalz oder Chlorammonium zersetzt, so scheidet sich das Ampelin sogleich ab und löst sich beim Erhitzen nicht mehr. Salpetersäure greift es beim Kochen lebhaft an und verwandelt es in eine unlösliche klebrige Masse; die salpetersaure Lösung enthält Oxalsäure.

§ 2393. *Destillationsproducte der Steinkohle*[1]). — Der Steinkohlentheer, welchen man aus den Kohlengasfabriken erhält, enthält dreierlei Verbindungen: Säuren, Basen und vollkommen indifferente Körper, und zwar bilden letztere den grösseren Theil des Theers.

Unter den Säuren[2]) ist namentlich die Phenylsäure (Runge's Carbolsäure, § 1352) zu erwähnen.

---

1) Runge, Poggend. Ann. XXXI. 65, 512; XXXII. 308, 323. — Reichenbach, ebenda XXXI. 497. — Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. [3] III. 195. — Hofmann, Ann. der Chem. u. Pharm. XLVIII. 1. — Mansfield, ebenda LXIX. 163.

2) Runge führt ausser der Phenylsäure die *Rosolsäure* und *Brunolsäure* an. Wenn man zu der alkalischen Flüssigkeit, welche man durch Behandlung des Theeröls mit Kalkmilch erhält, eine Säure setzt, so scheidet sich ein Gemenge von Phenylsäure, Brunolsäure und Rosolsäure ab. Destillirt man dasselbe mit Wasser, so geht Phenylsäure über, während in der Retorte ein brauner, pechartiger Rückstand bleibt, welcher zwei andere Säuren enthält. Man löst ihn in etwas Alkohol auf und mischt die Auflösung mit Kalkmilch: es entsteht rosolsaurer Kalk, welcher mit rosenrother Farbe gelöst bleibt; der brunolsaure Kalk scheidet sich als brauner Niederschlag ab.

Der basische Theil besteht hauptsächlich aus Ammoniak, Anilin (§ 1411), Picolin (§ 1415), Chinoleïn (Leucol § 2204) und Pyrrol (§ 2255*).

Die indifferenten Substanzen des Steinkohlentheers bestehen aus flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, worunter man das Benzin (§ 1337), das Toluen (§ 1811), das Cumen (§ 1835), das Naphthalin (§ 1697), das Paranaphthalin (§ 1725*), das Chrysen und das Pyren (§ 2394) bemerkt.

§ 2394. Das *Chrysen*[1]) und *Pyren* sind die Producte der trocknen Destillation der Fette und Harze, sowie der Steinkohle; man kann sie aus dem Leuchtgastheer durch neue Destillationen ausziehen. Die Producte, welche zuletzt übergehen, bestehen aus einer gelben oder röthlichen weichen Masse und einem dicken Oel, worin man krystallinische Blättchen unterscheidet; was sich im Retortenhals verdichtet, besteht dem grösseren Theil nach aus Chrysen; die Vorlage enthält vorzüglich Pyren. Man kann beide durch Aether abscheiden, worin sich das Pyren allein leicht auflöst.

Um das *Chrysen* zu isoliren, reibt man die gefärbte Substanz, welche im Hals der Retorte sitzt, mit Aether; der Aether bemächtigt sich so des Pyren, sowie mehrerer öliger Substanzen und lässt das Chrysen als Pulver zurück.

In reinem Zustand besitzt das Chrysen eine schön gelbe Farbe, ist krystallinisch, farb- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Alkohol. Aether löst es kaum; Terpentinöl löst es beim Kochen

---

Wenn man den braunen Niederschlag mit Salzsäure behandelt, bemächtigt sich diese des Kalks und die Brunolsäure bleibt in braunen Flocken zurück.

Zur Darstellung der Rosolsäure ist es gut, die Kalkverbindung, welche man durch Behandlung des Theröls mit Kalkmilch erhält, im Wasserbad zur Syrupconsistenz abzudampfen und mit einem Drittel seines Volums Alkohol zu versetzen: es scheiden sich dann nach einigen Tagen rosenrothe Krystalle von rosolsaurem Kalk ab. Man scheidet die Rosolsäure daraus durch Essigsäure ab.

Die Rosolsäure ist eine harzähnliche Masse von Orangefarbe, löst sich in Alkohol, ist aber unlöslich in Wasser. Sie giebt mit gewissen Beizen rothe Farben und Lacke, welche sich in der Schönheit mit denen des Krapps und der Cochenille messen können. Sie scheint das Product der Einwirkung der Alkalien auf Theeröl zu sein.

Die Brunolsäure ist braun, glasig, leicht pulverisirbar.

1) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. 136.

besser und scheidet es in gelben krystallinischen Flocken ab. Es kommt gegen 230 bis 235° in Fluss; beim Erkalten erstarrt es zu einer mehr dunkelgelben Masse aus etwas blättrigen Nadeln. Bei höherer Temperatur destillirt es, indem es sich etwas verändert. Es enthält:

	Laurent.		$nC_{12}H_4$ (?)
Kohlenstoff	94,83	94,25	94,7
Wasserstoff	5,44	5,30	5,3
			100,0.

Das *Nitrochrysen* entsteht durch die Einwirkung kochender concentrirter Salpetersäure auf Chrysen. Es ist ein rothes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver. Alkohol und Aether lösen nur Spuren davon. Es scheint $nC_{12}H_3(NO_4)$ zu enthalten:

	Laurent.		$nC_{12}H_3(NO_4)$
Kohlenstoff	58,90	59,31	59,5
Wasserstoff	2,26	2,33	2,5
Stickstoff	11,66	,,	11,6
Sauerstoff	,,	,,	26,4
			100,0.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Nitrochrysen in der Kälte mit braunrother Farbe auf. Aetzkalilösung in Alkohol färbt es braun und löst es zum Theil auf. Wenn man das Alkali mit Säure neutralisirt, so scheiden sich braune Flocken daraus ab. In einer verschlossenen Röhre rasch erhitzt, schmilzt das Nitrochrysen und zersetzt sich mit Explosion.

β. Um das *Pyren* darzustellen, bringt man die ätherische Flüssigkeit, welche zur Extraction des Chrysens gedient hat, in eine Frostmischung; das Pyren scheidet sich dann in krystallisirtem Zustand ab.

Das Pyren krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen rhomboïdalen Blättern, sehr ähnlich dem Paranaphthalin (§ 1725*); es ist geschmack- und farblos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether; es schmilzt zwischen 170 und 180° und erstarrt zur blättrig krystallinischen Masse. Höhere Temperatur verflüchtigt es ohne Veränderung. Schwefelsäure verkohlt es.

Es enthält[1]:

---

1) Altes Atomgewicht des Kohlenstoffs.

	Laurent.	$C_{30}H_{12}$ (?)
Kohlenstoff	93,18	93,7
Wasserstoff	6,11	6,3
		100,0.

Unter Mitwirkung der Wärme zerstört Salpetersäure das Pyren leicht.

Das *Nitropyren* ist eine harzähnliche Masse von einer etwas mehr ins Rothe gehenden Farbe als Gummigutt, sehr schmelzbar und scheint $C_{30}H_{10}(NO_4)_2$ zu enthalten.

§ 2395. *Trockne Destillation der Thiersubstanzen* [1]. — Das Oel, welches bei der trocknen Destillation thierischer Stoffe, wie Horn, Knochen, Blut etc. entsteht, bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen *Hirschhornöl* oder *Dippel's Thieröl.*

Durch Rectification des rohen Oels, welches man in den Beinschwarzfabriken durch Destillation der Knochen in gusseisernen Cylindern erhält, erhielt Anderson ein flüchtiges, sehr zusammengesetztes Oel nebst einem mit Schwefel- und Cyanammonium und kohlensaurem Ammoniak gesättigten Wasser. Er konnte durch Behandlung des Products mit Alkali eine beträchtliche Menge Cyanwasserstoffsäure ausziehen.

Die ölige Substanz bestand aus einem in Säuren löslichen und einem unlöslichen Theil.

Der auflösliche Theil fand sich darin in bedeutend geringerem Verhältnisse vor als der unauflösliche; er enthielt die flüchtigen Alkalien wie Methylamin (§ 383), Aethylamin (§ 822), Tritylamin (§ 1026[d]), Petinin (§ 1056), Anilin (§ 1411), Picolin (§ 1415), Lutidin (§ 1821[a]), Pyridin und Pyrrol (§ 2255[a]).

Der in Säuren unlösliche Theil enthielt Benzin und andre Kohlenwasserstoffe, so wie Oele, welche bei fortgesetztem Kochen mit Aetzkali Ammoniak entwickeln und zur Classe der Nitrile (cyanwasserstoffsauren Aether) zu gehören scheinen.

Die *Destillationsproducte der Fette*, vgl. § 1296.

Die *Destillationsproducte der Harze*, vgl. § 1919.

---

1) Unverdorben, Poggend. Ann. VIII. 477. — Anderson, Philos. Magaz. XXXIII. 174; und Ann. der Chem. u. Pharm. LXX. 32; Edinb. Philos. Trans. Bd. XX. 2. Thl. u. Ann. der Chem. u. Pharm. LXXX. 44.

§ 2396. Der *Russ*. — Bei der unvollkommenen Verbrennung organischer Körper entsteht Rauch und Russ, welcher sich an kalten Stellen ansetzt als leichte, schwarze, pulverige Masse oder auf noch heissen Stellen als eine compacte, glänzende Masse.

Nach Braconnot[1]) enthält der Russ ein saures Harz, zum Theil gesättigt durch die Basen der mitgeführten Asche und Kohle von der unvollständigen Verbrennung des Kohlenwasserstoffs und der Brandöle, deren Wasserstoff verbrannte, ohne dass der Sauerstoff auch zur Verbrennung des Kohlenstoffs ausgereicht hätte.

Derselbe Chemiker nimmt im Russ die Existenz einer stickstoffhaltigen extractivstoffartigen Substanz an, welcher er den Namen *Asbolin* giebt. Man erhält dieselbe in reinem Zustand, wenn man den Russ mit siedendem Wasser erschöpft, die Auflösung abdampft, wieder in Wasser auflöst, Salzsäure zusetzt, den pechartigen Niederschlag mit kaltem Wasser wäscht, hierauf mit siedendem Wasser behandelt, die Abkochung nach dem Erkalten filtrirt, von neuem abdampft und in kochendem Wasser auflöst, bis sich beim Erkalten nichts mehr abscheidet. Die Abdampfung liefert eine Art Firniss, den man mit Alkohol behandelt; man behandelt hierauf den Rückstand mit Aether, welcher beim Abdampfen das Asbolin als ein gelbes, sehr scharfes Oel hinterlässt, bitter, nicht flüchtig, leichter als Wasser, mit Flamme brennend; es liefert bei der Destillation ein ammoniakalisches Product, welches etwas in Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Terpentinöl und fetten Oelen ist.

Salpetersäure löst es mit röthlich gelber Farbe auf. Die Auflösung liefert beim Abdampfen Pikrinsäure und etwas Oxalsäure.

Die wässrige Auflösung des Asbolin wird durch Alkalien dunkelroth gefärbt; essigsaures Blei fällt es orange; Galläpfelaufguss schlägt es gleichfalls nieder; Silberauflösung wird nach einiger Zeit davon reducirt.

Der Russ von der Verbrennung des Torfs und des Holzes liefert, nachdem er durch Wasser von allen löslichen Theilen befreit worden ist, einen schwarzen Rückstand, der sich in grösserer Menge in kohlensaurem Natron auflöst. Schwefelsäure bewirkt in dieser Auflösung einen braunen Niederschlag, welcher nach Mulder 64,4

1) Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XXXI. 37. — Das Wort *Asbolin* kommt vom griechischen ἀσβολή, Russ.

Kohlenstoff, 5,31 Wasserstoff, 6,79 Stickstoff und 23,50 Sauerstoff enthält.

Den *Kienruss* erhält man durch Verbrennung von harzigem Holz in Oefen, worin die Luft nur unvollkommen Zutritt hat, die mit hohen geneigten Schornsteinen versehen und innen mit Tüchern behängt sind. Er besteht dem grösseren Theil nach aus Kohle (gegen 80 Proc.) und etwas Brandharz; er mischt sich daher nur mit Wasser, wenn er zuvor mit Alkohol behandelt wird.

Stickstoffhaltige Substanzen.

§ 2397. Die letzte Gruppe der nicht in Reihen gebrachten Körper, welche uns noch zu beschreiben übrig bleibt, begreift insbesondere die *eiweissartigen* oder *Proteïn*-Substanzen, so wie mehrere ähnliche Zusammensetzungen und einige Derivate, welche man aus den eiweissartigen Substanzen unter dem Einfluss chemischer Reagentien erhält.

Die Erscheinungen der Gährung und Fäulniss werden naturgemäss ihren Platz nach der Beschreibung dieser Stoffe finden, unter denen gerade jene Agentien vorkommen, welche unter dem Namen der *Fermente* bekannt sind.

Eiweissartige Substanzen.

§ 2398. Diese Substanzen sind sehr verbreitet in den flüssigen und festen Theilen des thierischen Organismus, so wie in gewissen Theilen der Pflanzen, sie enthalten Schwefel unter ihren elementaren Bestandtheilen. Sie sind sämmtlich amorph und zersetzen sich bei der Destillation unter Entwicklung ammoniakalischer Producte und Schwefelwasserstoff.

Man unterscheidet im Allgemeinen drei eiweissartige Substanzen, welche gut charakterisirt sind, ausser einigen, weniger bekannten, welche einst ein genaueres Studium vielleicht als Gemenge oder unreine Substanzen erkennen wird. Die drei ersteren sind: das *Albumin*, das *Fibrin* und das *Caseïn*.

Das *Albumin* findet sich in Auflösung im Eiweiss und im Blutwasser der Thiere, so wie in den meisten Pflanzensäften; seine wässrige Auflösung hat die Eigenschaft, durch Erhitzen zu zerrinnen, wird aber durch Essigsäure nicht gefällt.

Das *Fibrin* ist, so wie es uns bekannt ist, in Wasser unauflöslich, befindet sich jedoch im Blut der Thiere in Auflösung, allein es gerinnt von selbst, sobald das Blut dem Einflusse der Lebenskraft entrückt ist. Es findet sich gleichfalls in dem Samen der Getreide, des Roggens, der Gerste, des Hafers, Mais, Reis etc. und bildet im Gemenge mit einer andern in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol auflöslichen Substanz (dem *Leim* oder *Glutin* § 2416) den wesentlich nährenden Bestandtheil, den man mit dem Namen *Kleber*, *Gluten* oder *Gliadin* bezeichnet.

Das *Caseïn* bildet den in Wasser löslichen Bestandtheil der Milch, welcher durch blosses Erhitzen nicht gerinnt, aber durch Essigsäure gefällt wird; die Auflösung des Caseïn besitzt auch die Eigenschaft, sich beim Abdampfen an der Luft mit einer Haut zu bedecken und bei gelindem Erwärmen durch Lab zu gerinnen. Das *Legumin* (2423), welches in den Samen der Hülsenfrüchte oder Leguminosen (Erbsen, Bohnen, Linsen) und in den Oelsamen (Mandeln, Wall- und Haselnüssen) vorkommt, besitzt dieselben Eigenschaften wie das Thiercaseïn.

Die eiweissartigen Substanzen lösen sich in rauchender Salzsäure auf, indem sie ihr dabei eine blaue oder violette Farbe ertheilen. Diese Färbung erfolgt jedoch nur bei dem Zutritt der Luft; bei Luftabschluss erfolgt die Lösung auch, allein die Flüssigkeit bleibt gelb.

Die stark saure Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man Quecksilber in seinem Gewicht Salpetersäure auflöst, ertheilt allen eiweissartigen Substanzen eine sehr intensiv rothe Farbe; sie zeigt in Wasser die Gegenwart von $^1/_{100000}$ Albumin an[1]).

Sämmtliche eiweissartige Substanzen lösen sich in Aetzkali auf; damit gekocht, liefern sie eine Flüssigkeit, woraus Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln (§ 2431).

Mit Oxydationsmitteln behandelt liefern sie dieselben Producte. Diese schliessen sich stets an zwei Reihen von Verbindungen an: einerseits an die Benzoësäurereihe, andrerseits an die Essigsäurereihe und ihre Homologen; in der That erhält man bei Behandlung der eiweissartigen Körper mit Braunstein oder zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure Benzoïlhydrür und Benzoësäure, so wie

---

1) Millon, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXIX. 507.

Acetylhydrür, Propionyl, Valeryl etc. und Essig-, Propion-, Baldrian-, Buttersäure etc. Das Tyrosin (§ 2432) ist ein ähnliches Oxydationsproduct, dessen Entstehung nicht genau bekannt ist.

Im feuchten Zustande sich selbst überlassen, zersetzen sich sämmtliche eiweissartige Substanzen und verwandeln sich in andere Substanzen, deren Natur nach den Umständen wechselt. Die ausserordentliche Leichtveränderlichkeit der eiweissartigen Substanzen ist sogar eine Eigenschaft, welche sie von den meisten andern organischen Substanzen unterscheidet und sie befähigt, als *Fermente* in Berührung mit gewissen Verbindungen aufzutreten. Die Bier- und Weinhefe, die Diastase etc. sind lediglich Eiweisssubstanzen, welche sich in einem eigenthümlichen Zustande der Zersetzung befinden (vgl. § 2417* und Erscheinungen bei der *Gährung* und *Fäulniss* § 2440).

Was die Zersetzung der Eiweisssubstanzen betrifft, so ist dieselbe sehr verwickelt und scheint, nach den Analysen zu schliessen, bei allen dieselbe zu sein, wenigstens, wenn man erwägt, dass sich diese Substanzen ganz auf dieselbe Weise unter dem Einflusse chemischer Agentien verhalten, so wird man zu der Annahme bestimmt, die oft unbedeutenden Verschiedenheiten, die sich bei den Resultaten der Analyse ergeben, Verunreinigungen zuzuschreiben. Endlich, welche Sorgfalt man auch auf ihre Reinigung verwenden mag, die Eiweisssubstanzen sind stets unkrystallisirbar und werden fast niemals frei von Mineralsubstanzen erhalten und liefern bei der Verbrennung veränderliche Mengen Asche, in welcher der phosphorsaure Kalk niemals fehlt. Das Albumin und Caseïn, welche in löslichem Zustand in den vegetabilischen oder thierischen Theilen enthalten sind, liefern Asche mit vorwaltendem kohlensaurem Alkali; die Asche des unlöslichen Fibrin dagegen enthält kein solches Carbonat.

Wenn man übrigens bedenkt, dass man das geronnene Fibrin und Caseïn durch Digeriren mit angesäuertem Wasser (Bouchardat) oder mit der Auflösung alkalischer Salze (Denis) auflösen kann, so dass man eine Flüssigkeit erhält, welche wie Eiweiss beim Erhitzen gerinnt und die Polarisationsebene des Lichts ablenkt, dass man ebenso durch ätzende Alkalien dem Fibrin und Albumin die Eigenschaften des löslichen Eiweiss ertheilen kann (Scherer, Lieberkühn); alle diese Thatsachen berechtigen zu der Annahme, dass die Eiweiss-

substanzen nicht allein dieselben Bestandtheile, sondern auch dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen, und nur durch ihre physische Beschaffenheit abweichen, oder durch die Art der Mineralsubstanzen, womit sie in den organisirten Theilen verbunden sind.

Es gäbe demnach nur ein einziges Princip, eine schwache Säure, welche bald löslich, bald unlöslich (nach Art der wasserfreien Weinsäure, des Chlorals, der verschiedenen Modificationen des Aldehyds etc.) das Albumin, Caseïn oder Fibrin darstellt, je nachdem es mit Alkalien verbunden, mit fremden Salzen gemengt ist, oder nicht. Wenn man diesem Princip den Namen Albumin vorbehält, so kann man sagen, dass das lösliche und durch Erhitzen gerinnbare Eiweiss und Blutserum aus Natronbialbuminat bestehen; dass das lösliche und durch Erhitzen nicht gerinnbare Milchcaseïn neutrales Kalialbuminat und dass das Fibrin unlösliches oder coagulirtes, mehr oder weniger mit erdigen Phosphaten gemengtes Albumin ist. So liessen sich meines Erachtens die drei Eiweisssubstanzen definiren.

Die thierischen Eiweisssubstanzen sind seit langer Zeit den Chemikern bekannt. Beccaria hat zuerst gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts den Kleber aus den Cerealien dargestellt; Taddei fand später, dass dieser Kleber aus einem in Alkohol unlöslichen Theil (Fibrin) und einem darin auflöslichen Theil (Leim oder Glutin) besteht. Scheele, Fourcroy, Einhof und andre Chemiker haben die Gerinnung des Eiweisses beim Sieden der Pflanzensäfte beobachtet. Braconnot verdanken wir die ersten Versuche über das Pflanzeneiweiss (Legumin). In neuester Zeit haben Mulder, Scherer, Jones, Dumas und Cahours, Boussingault die Eiweisssubstanzen der Analyse unterworfen. Liebig hat insbesondere auf die Identität der Zusammensetzung dieser Substanzen gedrungen; einige Autoren ziehen sie noch in Zweifel; ich glaube jedoch nicht, dass ihre Einwände, welche sich lediglich auf die Resultate der Analyse stützen, gegründet seien.

§ 2399. Das *Albumin*[1]) ist in zwei wohl unterschiedenen Modificationen bekannt: in löslichem Zustand, wie man es in der Natur

1) Scheele Opusc. II. 104. — Thenard, Ann. de Chim. LXVII. 320. — Berzelius, Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger X. 142. Poggend. Ann. IX. 631; X. 247. — Chevreul, Mém. du Museum d'hist. natur. VII. 180; und Ann. de Chim. et de Phys. XIX. 46. — Prevost u. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys.

im Eiweiss, im Blut und in andern Flüssigkeiten des thierischen Or-
ganismus findet; und in unlöslichem Zustand, wie man es in gekoch-
tem Eiweiss und in dem durch Erhitzen geronnenen Blute find
Diese beiden Formen des Eiweisses zeigen dieselbe chemische Zu-
sammensetzung und scheinen in gewissen Verschiedenheiten in d
Gruppirung der Molecule, oder in dem Einflusse gewisser frem
Substanzen begründet zu sein, wie Alkalien oder Mineralsalze, wel
das Albumin stets begleiten.

Das auflösliche Albumin kommt in grosser Menge nicht nur
Eiweiss und Blutwasser vor, sondern auch im Chylus [1]), in der Ly
phe [2]) und besonders in allen Flüssigkeiten, welche die Gefässe
Thiere ausfüllen. Man hat es im Gehirn [3]) gefunden, in den G
drüsen [4]), in der Flüssigkeit, wovon die Muskeln durchdrungen si
man hat es gleichfalls beobachtet in der Amniosflüssigkeit [6]) des
vor der Entbindung, in um so grösserer Menge, je jünger der F
ist. Die festen Excremente des Menschen [7]) und der Thiere [8]) e
halten ebenfalls Eiweiss; es findet sich da vorzüglich in reichlic
Menge in Folge von Affectionen der Schleimhaut des Darmkanals [9]
Der normale Urin ist frei davon, allein das Albumin findet sich
häufig in dem Urin gewisser Krankheiten, besonders in der Wass
sucht, Nierenentzündung, bei Croup, Bronchitis capillaris, Lung

---

XXIII. 52. — Vogel, Ann. der Chem. u. Pharm. XXX. 22. — Mulder, eben
XXIV. 262; XXVIII. 74; und Poggend. Ann. XL. 253. — Scherer, Ann.
Chem. u. Pharm. XL. 1. — Dumas u. Cahours, Ann. de Chim. et de Phys.
VI. 385. — Lehmann, Arch. f. phys. Heilkunde I. 234. — Wurtz, Compt.
rend. de l'Acad. XVIII. 700; und Ann. de Chim. et de Phys. [3] XII. 2
Lieberkühn, Poggend. Ann. LXXXVI. 117 u. 298; Journ. de Pharm.
XXIII. 398.

1) Nasse, Handwörterb. d. Physiol. I. 233.

2) Marchand u. Colberg, Poggend. Ann. XLIII. 625. — Nasse, Ar
z. physiol. u. pathol. Chemie I. 449. — Schlossberger u. Geiger, Arch.
physiol. Heilk. V. 391.

3) Fremy, Ann. de Chim. et de Phys. [3] II. 463.

4) Cl. Bernard, Arch. génér. de médecine [4] XIX. 68.

5) Weidenbusch, Ann. der Chem. u. Pharm. LXI. 371.

6) Vogt, Ann. der Chem. u. Pharm. XVIII. 338. — Wöhler, ebenda LIII
98. — Scherer, Zeitschr. f. wissensch. Zool. I. 88.

7) Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 4. Ausg. IX. 345.

8) Morin, Journ. de Chim. méd. VI. 545. — Penot, ebenda IX. 6

9) J. Vogel, Untersuch. üb. Eiter, Eiterungen etc., Erlangen, S. 71.

emphysem, Phthisis etc.; man findet es auch im Urin solcher Schwangeren, deren Schwangerschaft so beschwerlich ist, dass sie die Respiration behindert.

Das lösliche Albumin findet sich stets in alkalischen Flüssigkeiten, die ausserdem noch verschiedene Salze enthalten. Das Eiweiss, das Blutserum und im Allgemeinen alle Flüssigkeiten, welche es in Auflösung haben, liefern beim Eintrocknen und Calciniren Aschen mit viel kohlensaurem Alkali. Hiernach ist es also kein freies Albumin, was man in den Flüssigkeiten des Organismus antrifft, sondern es ist Albuminat mit alkalischer Basis; das Blutserum und das Eiweiss bestehen grösstentheils aus Natronalbuminat. (Vgl. § 2406.)

Was das coagulirte Albumin betrifft, welches in Wasser unlöslich ist, so weiss man nicht, ob es sich schon gebildet im Organismus vorfinde; es ist übrigens sehr wohl möglich, dass die Substanz, welche man mit dem Namen Fibrin bezeichnet, selbst zuweilen blos das Product der Gerinnung des Eiweisses im Organismus ist. Man kennt noch kein scharfes Mittel, das Fibrin von coagulirtem Eiweiss zu trennen.

Bei der Fäulniss des Fibrins entsteht unter andern Körpern eine Substanz, welche die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Albumins hat.

§ 2400. Man kann das Albumin aus dem Eiweiss oder dem Blutserum darstellen.

Das Eiweiss besteht aus dünnen, weiten, durchsichtigen Zellen, welche eine farblose, oder schwach gelbliche Flüssigkeit enthalten, von ziemlich stark alkalischer Reaction; wenn man es mit Wasser schlägt, so löst sich das Albumin und alle Zellen setzen sich als Häute ab. Eine ähnliche Abscheidung erfolgt im Eiweiss durch die fortgesetzte Einwirkung starker Kälte.

Das Albumin, welches man dadurch erhält, ist nicht rein: es enthält noch Soda, sowie Kochsalz und phosphorsauren Kalk. Wurtz gelang es, die fremden Substanzen abzuscheiden, ohne seine Auflöslichkeit in Wasser zu verändern. Er giebt folgendes Verfahren an: man seiht das mit seinem doppelten Volum Wasser angerührte Eiweiss durch Leinwand, um die Zellen zu beseitigen. In die filtrirte Flüssigkeit bringt man etwas basisch essigsaures Blei, so dass darin ein reichlicher Niederschlag entsteht; man muss dabei einen Ueberschuss des Bleisalzes vermeiden, der den Niederschlag wieder auf-

lösen würde. Man wäscht die Masse aus, rührt sie mit Wasser zum Brei an und leitet einen Strom Kohlensäure in denselben. Die anfangs dicke Flüssigkeit verliert sogleich ihre Consistenz, während ein reichlicher Schaum dabei entsteht. Das Bleialbuminat wird durch die Kohlensäure zersetzt; das kohlensaure Blei bleibt in Suspension und das freigewordene Albumin löst sich in Wasser. Man filtrirt durch mit Säure gewaschenes Papier; die albuminöse Flüssigkeit, welche man so erhält, enthält noch Spuren von Blei, die man beseitigen muss; zu diesem Zweck genügt es, einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zuzusetzen und vorsichtig die Flüssigkeit auf 60° zu erhitzen, bis sie trüb wird; die ersten Flocken des Eiweisses reissen dann sämmtliches Schwefelblei mit sich nieder. Die farblos gewordene Flüssigkeit wird abermals filtrirt, in flachen Schalen bei einer Temperatur von 40°. Der Rückstand bildet das lösliche Eiweiss im Zustande der Reinheit.

Die Reinigung des Albumin des Serum gelingt durch dieses Verfahren nicht.

Lieberkühn stellt auf nachstehende Weise das coagulirte Albumin in reinem Zustand dar: Man verdünnt Eiweiss mit seinem Volum Wasser, filtrirt und bringt es wieder auf sein ursprüngliches Volum durch Abdampfen bei 40° und versetzt es mit concentrirter Kalilösung. Die Flüssigkeit gesteht bald zu einer durchsichtigen, gelblichen und elastischen Masse; man zertheilt die Masse in Krumen und erschöpft sie durch kaltes Wasser, so lange dasselbe noch alkalisch durchgeht, indem man dabei so viel als möglich den Zutritt der Luft vermeidet; hierauf löst man sie in siedendem Wasser oder siedendem Alkohol und fällt die Auflösung mit Essigsäure oder Phosphorsäure. Der gewaschene Niederschlag lässt bei der Einäscherung keinen wägbaren Rückstand.

§ 2401. In festem Zustand bildet das lösliche Eiweiss eine durchsichtige, amorphe, gesprungene, fast farblose und geruchlose Masse. Es hinterlässt bei der Verbrennung nur einen unbedeutenden Rückstand, welcher Lackmuspapier nicht verändert. Wenn man das trockene gepulverte Eiweiss mit Wasser behandelt und das Gemenge an einem etwas warmen Ort stehen lässt, so löst sich das Albumin wieder auf, lässt aber jedesmal einen nambaften Rückstand. Die Lösung des Albumin ist klebrig und zeigt eine schwach saure Reaction

	Scherer.				
	[illegible]iweiss.	Hydrocele.	Congestions-abscess.	Eiter.	Hydropische Flüssigkeit.
	[illegible].3	54,2	54,1	54,0	53,6
		7,1	7,2	7,0	7,2
		15,1	15,6	15,8	15,7
	,,	,,	,,	,,	,,
	,,	,,	,,	,,	,,

	Jones[1]).	*Rüling*[2]).						*Verdeil*[3]).
		Eiweiss bei		Rinderserum bei		Pferdeserum		
	Gehirn.	100°	140°	100°	110°	(arter.)	(ven.)	Eiweiss.
Kohlenstoff	54,8	51,91	53,40	50,31	53,11	52,74	52,76	,,
Wasserstoff	7,2	7,15	7,01	7,09	7,01	7,14	7,28	,,
Stickstoff	16,3	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Schwefel	,,	1,72	,,	1,38	,,	1,30	1,29	2,16
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Hruschauer[4]).		*Weidenbusch*[5]).	
	Eiweiss, gefällt durch Essigsäure.		Fleisch von Hecht.	Fleisch von Huhn.
Kohlenstoff	54,2	54,1	52,6	53,3
Wasserstoff	7,4	7,7	7,3	7,0
Stickstoff	15,8	,,	16,5	15,7
Schwefel	,,	,,	1,6	1,6
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,

	Dumas u. Cahours.					*Wurtz.*	
	Serum von (140°)						
	Schaf, arter. u. ven.	Rind, art. u. ven.	Kalb, art. u. ven.	Menschen, ven.	Eiweiss.	Eiweiss bei 140° (löslich).	Eiweiss bei 140° (coagul.)
Kohlenstoff	53,5	53,4	53,5	53,3	53,1	52,9	52,9
Wasserstoff	7,1	7,4	7,3	7,3	7,1	7,2	7,2
Stickstoff	15,8	15,7	15,7	15,7	15,8	15,6	15,8
Schwefel	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

1) Jones, Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 65.
2) Rüling, ebenda LVIII. 301.
3) Verdeil, ebenda LVIII. 317.
4) Hruschauer, ebenda XLVI. 348.
5) Weidenbusch, ebenda LXI. 371.

Alkohol und Aether lösen das Albumin in beiden Abänderungen nicht. Concentrirt und in grossem Ueberschuss angewendet, fällt Alkohol das Albumin, es ist nun coagulirt und unlöslich in Wasser. wenn man aber nur schwachen Alkohol und in kleiner Quantität anwendet, so löst sich der Niederschlag wieder vollständig in Wasser auf. Wenn man Alkohol zu einer etwas verdünnten Albuminlösung setzt, so dass die Flüssigkeit nur opalisirt, so gesteht die Flüssigkeit nach einiger Zeit zur Gallerte, welche durch Erwärmen wieder flüssig wird.

Man kann eingetrocknetes Serum und Eiweiss mittelst etwas Alkali in Auflösung erhalten (Scherer).

Wenn man eine Albuminlösung (Serum oder Eiweiss) mit Aether schüttelt, coagulirt nur eine sehr kleine Menge, während der grössere Theil in gelöstem Zustand bleibt; wenn die Albuminlösung concentrirt ist, verdickt sie sich so stark, dass sie coagulirt erscheint (Lieberkühn).

Aetherische und fette Oele wirken nicht auf Albumin.

Kreosot und Anilin coaguliren es.

Lab hat keine Wirkung darauf.

Nach Melsens[1]) kann man mehrmals filtrirtes Albumin durch Schütteln oder Schlagen in der Form von Membranen vereinigen, welche ein wahres künstliches Zellgewebe darstellen. Diese Umwandlung gelingt mit dem Serum nicht.

§ 2402. Eine grosse Zahl von Chemikern, namentlich Mulder, Scherer, Dumas, Cahours und Lieberkühn, haben coagulirtes Eiweiss von verschiedener Abstammung einer Analyse unterworfen. Von Wurtz haben wir auch eine Analyse des löslichen Eiweisses.

Die Resultate dieser Versuche sind:

	Gay-Lussac u. *Thenard.* Eiweiss.	*Prout.* Serum von entzündl. Blut.	*Mulder.* Eiweiss.	Serum.
Kohlenstoff	52,9	49,75	53,4	53,7
Wasserstoff	7,5	7,78	7,0	7,1
Stickstoff	15,7	15,55	15,7	15,8
Schwefel	,,	,,	0,4	0,7
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,

1) Melsens, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXIII. 170. — Harless (Jahrb. f. d. gesammte Medicin v. Schmidt LXXV. 148) bestätigt die Identität der thierischen Membrane und des Productes von Melsens.

	Scherer.					
	Serum.	Eiweiss.	Hydrocele.	Congestions-abscess.	Eiter.	Hydropische Flüssigkeit.
Kohlenstoff	54,7	54,3	54,2	54,1	54,0	53,6
Wasserstoff	7,2	7,1	7,1	7,2	7,0	7,2
Stickstoff	15,7	15,7	15,1	15,6	15,8	15,7
Schwefel	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Jones [1]).	*Rüling* [2]).						*Verdeil* [3]).
		Eiweiss bei		Rinderserum bei		Pferdeserum		
	Gehirn.	100°	140°	100°	110°	(arter.)	(ven.)	Eiweiss.
Kohlenstoff	54,8	51,91	53,40	50,31	53,11	52,74	52,76	,,
Wasserstoff	7,2	7,15	7,01	7,09	7,01	7,14	7,28	,,
Stickstoff	16,3	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Schwefel	,,	1,72	,,	1,38	,,	1,30	1,29	2,16
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Hruschauer [4]).		*Weidenbusch* [5]).	
	Eiweiss, gefällt durch Essigsäure.		Fleisch von Hecht.	Huhn.
Kohlenstoff	54,2	54,1	52,6	53,3
Wasserstoff	7,4	7,7	7,3	7,0
Stickstoff	15,8	,,	16,5	15,7
Schwefel	,,	,,	1,6	1,6
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,

	Dumas u. Cahours.					*Wurtz.*	
	Serum von (140°)						
	Schaf, arter. u. ven.	Rind, art. u. ven.	Kalb, art. u. ven.	Menschen, ven.	Eiweiss.	Eiweiss bei 140° (löslich).	Eiweiss bei 140° (coagul.)
Kohlenstoff	53,5	53,4	53,5	53,3	53,1	52,9	52,9
Wasserstoff	7,1	7,4	7,3	7,3	7,1	7,2	7,2
Stickstoff	15,8	15,7	15,7	15,7	15,8	15,6	15,8
Schwefel	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

1) Jones, Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 65.
2) Rüling, ebenda LVIII. 301.
3) Verdeil, ebenda LVIII. 317.
4) Hruschauer, ebenda XLVI. 348.
5) Weidenbusch, ebenda LXI. 371.

	Baumhauer[1]).	*Lieberkühn.*	
	Fisch-fleisch.	Eiweiss bei 130°	Berechnet.
Kohlenstoff	54,3	53,5	53,59
Wasserstoff	7,1	7,0	6,95
Stickstoff	15,8	15,6	15,65
Schwefel	1,5	1,8	1,98
Sauerstoff	,,	,,	21,85
			100,00.

Lieberkühn giebt dem reinen Eiweiss die Formel

$$C_{144} H_{112} N_{18} S_2 O_{44}.$$

Diese Formel stimmt mit der Zusammensetzung der Albuminate gut überein (§ 2406); da es indessen sehr vielfach zusammengesetzt ist, so müsste sie noch durch Zersetzungen bestätigt werden[2]).

Das bei 60° getrocknete lösliche Eiweiss verliert 4 Proc. Wasser beim Trocknen bei 40°, ohne seine Auflöslichkeit in Wasser zu verlieren (Wurtz).

Einige Chemiker glaubten, der phosphorsaure Bestandtheil, welcher das Eiweiss stets in den thierischen Flüssigkeiten begleitet, sei ein wesentlicher Bestandtheil desselben, allein das gereinigte Eiweiss enthält nur so schwache Spuren Phosphat, dass die Gegenwart derselben als zufällig betrachtet werden muss.

Nach Lebonte und Goumoens[3]) wäre das Albumin aus einer in Eisessig unlöslichen und einer darin löslichen und durch Kali fällbaren Substanz zusammengesetzt.

---

1) Baumhauer, Chemische Untersuchungen, herausg. v. Mulder, deutsche Uebers. v. Völcker No. 3, S. 324.

2) Hunt (S. Leim) glaubt, dass die kleinen Mengen Schwefel im Eiweiss und andern eiweissartigen Flüssigkeiten den Sauerstoff darin vertreten, ungefähr wie kleine Mengen Bittererde die Stelle des Kalks in manchen Kalksteinen einnehmen; derselbe glaubt ferner, dass in reinem Zustand die schwefelfreie Substanz die Elemente der Cellulose enthalte plus Ammoniak minus Wasser:

$$2 C_{12} H_{10} O_{10} + 3 N H_3 - 12 H O = C_{24} H_{17} N_3 O_8.$$

Diese Formel erfordert:

Kohlenstoff	53,93
Wasserstoff	6,36
Stickstoff	15,73
Sauerstoff	24,44
	100,00.

3) Lebonte u. de Goumoens, Journ. de Pharm. [3] XXIV. 17; und Compt. rend. de l'Acad. XXXVI. 834.

§ 2403. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert das Albumin Wasser, kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium, noch unbestimmte flüchtige Basen, Brandöl etc.

Der Sauerstoff der Luft wirkt nicht auf das Serum oder Eiweiss wie auf das feuchte Eiweiss. Wenn man frisch ausgezogenes Serum der Berührung der Luft in einer Röhre über Quecksilber vierzehn Tage überlässt, so absorbirt es nur eine sehr kleine Menge Gas und ohne dass sich Kohlensäure bildet. Die Oberfläche des Serum bedeckt sich nur mit einer dünnen Haut, ähnlich der, welche beim Abdampfen der Milch entsteht. Nach Scherer wird die Einwirkung des Sauerstoffs von den löslichen Salzen und namentlich von dem Kochsalz verhindert, wovon das Eiweiss stets namhafte Mengen enthält; und in der That, wenn man es von diesen Salzen befreit, so verhält sich das Eiweiss wie das Fibrin. Es ist hinreichend, das getrocknete, nicht coagulirte Serum wiederholt mit einer kleinen Menge kalten Wassers zu waschen, um den grössten Theil der löslichen Salze zu entfernen. Die Flüssigkeit, welche man so erhält, verhält sich wie die Auflösung von Caseïn, sie coagulirt nicht mehr beim Sieden, und beim Abdampfen bedeckt sie sich mit einem Häutchen; eingetrocknet und geglüht, liefert sie eine stark alkalische Asche, welche viel Kochsalz enthält. Der in kaltem Wasser ungelöste Rückstand löst sich selbst durch Digestion in frischem Wasser von 30—35° nicht auf, während sich dasselbe Serum vor dem Auslaugen leicht auflöst. Dieser Rückstand liefert beim Verbrennen eine nicht alkalische Asche aus phosphorsaurem Kalk mit einer Spur phosphorsaurem Natron; der Berührung mit Sauerstoff ausgesetzt, absorbirt es denselben und entwickelt dabei wie das Fibrin eine namhafte Menge Kohlensäure (Scherer).

Das Albumin nimmt auf Zusatz von etwas freiem Alkali die Eigenschaften des Caseïn an. Wenn man frisch bereitetes Serum mit seinem doppelten Volum destillirten Wassers und einer sehr kleinen Menge Alkali versetzt, so verschwindet die alkalische Reaction fast vollständig, wenn das Alkali nicht im Ueberschuss genommen wurde. Wenn man so viel zusetzt, dass die Flüssigkeit Curcuma bräunt und zum Sieden erhitzt, so coagulirt sie nicht mehr, bedeckt sich aber beim Abdampfen mit einer Haut, die sich so oft erneut, als man sie wegnimmt, wie es der Fall bei der Milch ist.

Diese Haut, mit Alkohol und Aether erschöpft, enthält bei 100°:

	Scherer.	
	Milchhaut.	Serumhaut.
Kohlenstoff . . .	55,2	55,1
Wasserstoff . . .	7,7	7,7
Stickstoff	15,8	15,6
Schwefel u. Sauerstoff	,,	,,

Die Haut entsteht in einer sauerstofffreien Atmosphäre nicht.

Wenn man eine concentrirte Eiweisslösung mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali versetzt, erhält man eine gallertige Masse, welche aus Kalialbuminat (§ 2406) besteht. Verdünnte Kali- oder Natronlösungen mischen sich in allen Verhältnissen mit Albumin. Beim Kochen des alkalischen Gemenges entsteht Schwefelkalium (§ 2431).

Wenn man Albumin mit in seinem Krystallwasser geschmolzenem Kalihydrat erhitzt, und man ersetzt von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser, so entwickelt sich Ammoniak und Wasserstoffgas, während sich Leucin (§ 1059), Tyrosin (§ 2432), sowie baldriansaures, buttersaures und oxalsaures Salz etc. bilden.

Zusatz von kohlensauren Alkalien zur Albuminlösung verhindert dessen Coagulation beim Erhitzen.

Bei gelinder Wärme mit kohlensaurem oder zweifachkohlensaurem Natron digerirt, verbindet sich das coagulirte Eiweiss unter Austreibung der Kohlensäure mit dem Natron. In der That, wenn man nach einiger Zeit die Masse auf einem Filter sammelt und einer lange fortgesetzten Waschung unterwirft, so findet man sie gegen Lackmus völlig indifferent; allein bei der Einäscherung lässt sie einen stark alkalischen Rückstand (Wurtz).

Baryt, Strontian und Kalk bilden mit dem Eiweiss unlösliche Verbindungen, die beim Trocknen hart werden; diese Eigenschaft benützt man in den Laboratorien zur Herstellung gewisser Kitte durch ein passendes Gemenge von Eiweiss und gelöschtem Kalk. Der flüssige Teig, welchen man auf diese Weise erhält, wird mit der Zeit steinhart.

Die meisten Mineralsäuren fällen das Eiweiss aus seiner Lösung, indem sie es vom löslichen in den unlöslichen, coagulirten Zustand überführen; diese Säuren sind namentlich die Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und die geglühte Phosphorsäure.

Concentrirte Schwefelsäure coagulirt das Albumin sogleich in Folge der Temperaturerhöhung, welche bei der Mischung beider Flüssigkeiten stattfindet; verdünnte Säure fällt das Albumin erst nach längerer Zeit. Das coagulirte oder durch Schwefelsäure gefällte Albumin enthält keine chemisch gebundene Schwefelsäure [1]), denn durch Waschen wird sie ihm vollständig entzogen (Hruschauer).

Salpetersäure fällt selbst verdünnte Albuminlösungen; der Niederschlag ist anfangs weiss, wird aber allmälig gelb; durch Digestion des coagulirten Albumin mit concentrirter Salpetersäure erhält man eine gelbe Säure (2431ª).

Salzsäure fällt das Albumin [2]). In der Wärme löst concentrirte Salzsäure coagulirtes Albumin auf und färbt sich blau oder violett; die Auflösung wird beim Kochen bei Zutritt der Luft braun. Nach Mulder [3]) entsteht unter diesen Umständen Chlorammonium und ulminsaures Ammoniak. Nach Bopp [4]) erhält man ausser Chlorammonium, Leucin, Tyrosin, eine braune, noch nicht bestimmte Substanz (die Mulder für ulminsaures Ammoniak hält), eine krystallinische, wenig in Wasser, leicht in Alkohol lösliche Substanz und eine andere unkrystallisirbare Substanz von Zuckergeschmack.

Ein Gemenge von concentrirter Salzsäure und rauchender Salpetersäure giebt gechlorte und Nitrosubstanzen zugleich (§ 2431ᵇ).

Salpetersäure, gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure und die meisten andern organischen Säuren fällen mittelmässig concentrirte Albuminlösungen nicht. Wenn man jedoch dieselben Säuren in Ueberschuss zu Eiweiss oder zu concentrirtem Serum setzt, so gesteht das Gemenge schon in der Kälte zur farblosen Gallerte, welche in der Wärme flüssig wird wie Leim und beim Erkalten neuerdings gesteht. Die wässrige Auflösung dieser Gallerte bleibt beim Kochen vollkommen durchsichtig, wird aber durch Zusatz eines alkalischen Neutralsalzes gefällt (Lieberkühn).

---

1) Mulder's *schwefelsaures Albumin* oder *Sulfoproteïnsäure* ist daher aus der Reihe der chemischen Verbindungen zu streichen (Journ. f. prakt. Chem. XVII. 312. Ann. der Chem. u. Pharm. XXXI. 127. Bullet. de Neerl. 1. livr. 1839 S. 16).

2) Nach Mulder (Journ. f. prakt. Chem. XVII. 316. Bullet. de Neerl. 1839 S. 21) entsteht eine eigenthümliche Verbindung (*Chlorhydroproteïnsäure*), welche 3,7 Proc. Salzsäure enthält.

3) Mulder, Ann. der Chem. u. Pharm. XXVIII. 77. — Liebig, LI. 286.

4) Bopp, Ann. der Chem. u. Pharm. LXIX. 30.

Wenn man eine sehr kleine Menge Essigsäure zu Eiweiss oder Serum setzt, so dass man ganz genau das Alkali sättigt, und die Flüssigkeit alsdann mit vielem Wasser verdünnt, so setzt sie nach einiger Zeit Flocken von Eiweiss ab. Wenn man die überstehende Flüssigkeit decanthirt und eine kleine Menge Salpeter- oder Kochsalzlösung zum Niederschlag setzt, so löst sich der Niederschlag sogleich wieder auf und die Auflösung coagulirt beim Sieden (Scherer).

Wenn man zu Serum oder Eiweiss eine hinreichende Menge Kochsalz oder andres alkalisches Neutralsalz setzt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche durch Phosphor-, Essig-, Wein-, Oxal-, Milchsäure etc. fällbar ist. Umgekehrt wird die Auflösung des Albumin (und andrer albuminartiger Substanzen) in Säuren durch alkalische Neutralsalze gefällt. Die Wirkung dieser Salze wird besonders durch Erhitzen befördert. So, wenn man zur Lösung einer Eiweisssubstanz in Essigsäure eine Auflösung von Kochsalz in unzureichender Menge setzt, um sogleich einen Niederschlag zu erhalten, kann man beim Erwärmen der Flüssigkeit eine Trübung beobachten, welche im Verhältniss mit dem zugesetzten Salze und der Temperaturerhöhung zunimmt. Die Vermehrung der Salzmenge oder die Erhöhung der Temperatur sind demnach zwei Bedingungen, welche sich einander gewissermassen bei der Bildung dieser Niederschläge vertreten können. Diese sind im Allgemeinen in reinem Wasser löslich und ihre Auflösung scheint um so leichter zu erfolgen, je niedriger die Temperatur beim Gerinnen war. Essigsäure und Phosphorsäure lösen die Niederschläge, vorausgesetzt, dass sie nicht durch Luftzutritt oder Austrocknen verändert wurden; Alkohol löst sie selbst unter gewissen Umständen. Die wässrige Lösung wird durch gewisse Salze, z. B. Ferrocyankalium gefällt (Panum[1])).

In Essigsäure, Weinsäure oder Citronsäure gebracht, schwillt das getrocknete lösliche Albumin an und zeigt sich dann in coagulirtes Albumin umgewandelt, aus dem man sämmtliche Säure durch Waschen entfernen kann.

In der Wärme löst die Essigsäure, Weinsäure und dreibasische Phosphorsäure das coagulirte Albumin auf.

Arsenige Säure verbindet sich nicht mit dem Albumin; wenn man beide Substanzen zusammenbringt und hierauf das Gemenge

1) Panum, Journ. f. prakt. Chem. LIX. 55; und Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXVII. 237.

durch Erhitzen zum Gerinnen bringt, so kann man durch siedendes Wasser alle arsenige Säure aus dem Coagulum ausziehen [1]).

Die Galläpfelgerbsäure fällt das Albumin; nach Mulder wäre der Niederschlag eine Verbindung beider Körper [2]).

Quecksilberchlorid fällt die Albuminlösungen vollständig; der Niederschlag ist Quecksilberalbuminat. Diese Wirkung erklärt den Gebrauch des Eiweisses als Gegenmittel bei Quecksilbervergiftungen.

Cyanquecksilber fällt das Albumin nicht.

Das neutrale essigsaure Blei fällt reine Albuminlösungen kaum, das basisch essigsaure Blei dagegen fällt sie reichlich.

Das schwefelsaure Kupfer fällt die Albuminlösung; der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf.

Salpetersaures Silber fällt es weiss.

Alaunauflösung fällt es gleichfalls.

Ferrocyankalium fällt die Lösung des Albumin in sauren Flüssigkeiten sogleich weiss; wenn die Flüssigkeiten alkalisch sind, erscheint der Niederschlag erst nach der Neutralisation mit Säure.

Doppelt chromsaures Kali fällt Albuminlösung (Hünefeldt [3])), unter Zusatz von Essigsäure Jodkalium gleichfalls (Simon [4])).

Wenn man Albumin mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure destillirt, erhält man Acetyl-, Propionyl-, Butyryl- und Benzoÿlhydrür, so wie Ameisen-, Essig-, Butter-, Baldrian- und vielleicht auch Propion- und Capronsäure (Guckelberger [5])). Ungefähr dieselben Producte entstehen mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali: man erhält Cyanwasserstoffsäure, ein schweres Oel von Zimmetgeruch, Cyantetryl (Valeronitryl), Benzoë-, Essig- und Buttersäure, so wie kleine Mengen von Ameisen-, Capron- und Propionsäure, Benzoÿl- und Propionylhydrür.

Wasserstoffhyperoxyd wird durch Albumin nicht zersetzt.

Chlor fällt Albuminlösung [6]).

---

1) J. Edwards, Journ. de Pharm. [3] XVIII. 369. — T. Herapath, ebd. XXI. 35. — Kendall, Jahrb. d. Medicin v. Schmidt LXVII. 8.

2) Mulder, Chem. Untersuch., deutsch übers. von Völcker, No. 2, S. 231.

3) Hünefeldt, Journ. f. prakt. Chem. IX. 29.

4) Simon, Mediz.-analyt. Chem. I. 55.

5) Guckelberger, Ann. der Chem. u. Pharm. LXIV. 39.

6) Kemp fand stets mehr als $1^1/_2$ Proc. Schwefel in Mulder's angeblichem chlorigsauren Proteïn, welches man als Niederschlag erhält, wenn man Chlor in eine Albuminlösung in Chlorwasserstoffsäure leitet.

Wenn man Serum bei 31 bis 44° mit einem Stück Kalbsmagen digerirt, so trübt sich die Flüssigkeit in 24 Stunden und erfüllt sich allmälig mit weissem Gerinnsel. Die filtrirte Flüssigkeit ist völlig neutral und coagulirt nicht beim Kochen, bedeckt sich aber wie das Caseïn beim Abdampfen mit einer Haut (W. Hoffmann [1])).

§ 2404. Das *Pflanzeneiweiss* [2]) findet sich in vielen Pflanzensäften aufgelöst. Der Saft der Möhren, Rüben, der Stengel der grünen Erbsen, der Kohlarten etc. ist daran besonders reich. Wird der Saft gekocht, so scheidet sich das Albumin in coagulirtem Zustand ab.

Auf solche Weise erhalten, ist das Pflanzenalbumin gewöhnlich grau oder grün gefärbt und enthält Chlorophyll, sowie eine wachsartige, manchmal krystallisirbare Substanz, welche man durch Aether ausziehen kann.

Wenn man die Flüssigkeiten, welche das Pflanzenalbumin enthalten, mit vielem Wasser verdünnt, so coagulirt es beim Sieden nicht und scheidet sich erst beim Abdampfen ab.

Das Getreidemehl enthält auch eine ziemlich beträchtliche Menge Albumin, welches man durch kaltes Wasser ausziehen kann. Wenn man den Mehlteig wäscht, um den Kleber abzuscheiden, so spült das abfliessende Wasser das Stärkmehl mit sich fort und hält das Pflanzeneiweiss nebst etwas Zucker und Dextrin in Auflösung. In der Ruhe setzt sich das Stärkmehl aus der Flüssigkeit ab. Wird diese zum Sieden erhitzt, so erhält man grauliche Flocken, welche, wenn man sie sammelt, fast ohne Bedeutung zu sein scheinen, deren Menge aber beim Abdampfen sehr zunimmt. Um dieses Albumin im Zustande der Reinheit zu erhalten, digerirt man es zunächst mit einer Diastaseinfusion bei 75°, erschöpft es dann nach einander mit siedendem Alkohol und Aether, trocknet es hierauf, pulvert, behandelt abermals mit Aether und trocknet im Vacuum bei 140 (Dumas und Cahours).

---

1) Hoffmann, Ann. der Chem. u. Pharm. XLVI. 118.

2) Scheele, Opusc. II. 103. — Fourcroy, Ann. de Chim. III. 252. — Jordan, Allg. Journ. d. Chemie v. Scherer V. 331. — Proust, Journ. de Phys., de Chim. etc. LVI. 97. — Seguin, Ann. de Chim. XCII. 5. — Einhof, Neues, allgem. Journ. d. Chem v. Gehlen IV. 461; VI. 63 u. 116. — Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX. 137. — Jones, ebd. XL. 66. — Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. 225. — Dumas u. Cahours, ebd. [3] VI. 409. — Rüling, Ann. der Chem. u. Pharm. LVIII. 306.

Die Oelsamen enthalten Albumin und Caseïn (§ 2423) in veränderlichen Verhältnissen. Wenn man eine concentrirte Emulsion dieser Samen mit alkoholfreiem Aether behandelt, so scheidet sich die dadurch erhaltene Flüssigkeit in der Ruhe in zwei Schichten: die obere ätherische enthält die öligen Theile, die untere die in Wasser löslichen Theile. Letztere trübt sich beim Kochen unter Abscheidung eines weissen Gerinnsels aus Albumin, während das Wasser Legumin in Lösung behält, welches durch Essigsäure daraus gefällt werden kann.

Wenn man durch die Presse und Behandlung mit Aether von fettem Oel befreite Mandeln mit kaltem Wasser erschöpft, so erhält man eine Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Essigsäure das Legumin abscheidet, während das Albumin in Auflösung bleibt.

Wenn man geschälte süsse Mandeln auf einem Reibeisen zerreibt und einige Minuten mit kochendem Wasser behandelt, so gehen Zucker, Gummi und der grösste Theil des Caseïn in Auflösung; wird nun der Rückstand mittelst Aether von Fett befreit, so hat man zuletzt nur coagulirtes Albumin, dessen Eigenschaften denen des Eiereiweisses in derselben Modification ganz ähnlich sind.

Während sich das Thieralbumin stets in alkalischen Flüssigkeiten findet, kommt das Pflanzenalbumin dagegen constant in neutralen[1]) oder sauren Flüssigkeiten vor (Dumas und Cahours).

§ 2405. Die Analysen des Pflanzenalbumin haben nachstehende Resultate geliefert:

	Jones.			*Boussingault.*		*Dumas u. Cahours.*
	von			von Weizen.		
	Weizen.	Roggen.	süssen Mandeln.			
Kohlenstoff	54,4	54,1	56,3	51,9	52,0	53,74
Wasserstoff	7,2	7,8	7,5	6,9	7,0	7,11
Stickstoff	15,9	15,9	13,8	18,4	18,4	15,66
Schwefel	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,

1) Die süssen Mandeln geben beim Verbrennen 3,17 Proc. Asche mit viel kohlensaurem Alkali und unter andern auch phosphorsaure Kalk- und Bittererde mit Spuren von Eisen und phosphorsaurem Alkali, d. h. dieselben Salze, welche die Asche der Milch enthält (Liebig).

	Rüling.	
	von	
	Erbsen.	Kartoffeln.
Kohlenstoff	52,00	53,06
Wasserstoff	6,78	7,21
Stickstoff	,,	,,
Schwefel	0,80	0,97
Sauerstoff	,,	,,

Das Pflanzenalbumin unterscheidet sich hauptsächlich vom Legumin (Pflanzencaseïn) dadurch, dass es beim Erhitzen coagulirt und nicht durch Essigsäure gefällt wird.

Es bietet übrigens dieselben Reactionen wie das Thieralbumin, auf Säuren, Alkalien, Gerbstoff und Quecksilberchlorid.

Das Albumin der süssen Mandeln ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher es sich verändert, und durch die Eigenschaft, dann als Ferment zu wirken und die Umwandlung des Amygdalin, Salicin und andrer organischer Substanzen zu veranlassen. Dieses veränderte Albumin ist bekannt unter den Namen *Emulsin* und *Synaptase* (§ 1477); wir haben davon bereits gesprochen[1].

Das *Myrosin* des Senfs (§ 891) ist gleichfalls dem Pflanzeneiweiss ähnlich. Auch die Diastase der gekeimten Gerste, die Hefe des Biers und Weins sind Eiweisssubstanzen (Kleber) auf dem Wege der Zersetzung (§ 2418*).

§ 2406. *Metallverbindungen des Albumins*[2]. — Das Albumin ist eine schwache Säure und zwar, wie es scheint, zweibasisch. Ihre Verbindungen mit alkalischen Basen erhält man unmittelbar mittelst ätzender oder kohlensaurer Alkalien. Die andern Verbindungen entstehen, wenn man gewisse Metallsalze mit alkalischen Albuminaten fällt.

Das *Kalialbuminat* kann in löslichem und unlöslichem Zustand dargestellt werden.

Wenn man eine concentrirte Albuminlösung mit Aetzkali versetzt, so entsteht eine gallertige Masse von Kalialbuminat. Kalt zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, ist dasselbe unauflöslich in kochendem Wasser und Alkohol; wäscht man es dagegen anstatt zu-

1) Vgl. die Anm. Bd. III, S. 175.

2) Lassaigne, Compt. rend. de l'Acad. X. 494; XIV. 529. Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. 90. — Lieberkühn, Lehrb. der physiol. Chem. I. 341.

erst mit Alkohol, sogleich mit kaltem Wasser, so nimmt dieses gleichfalls den ganzen Ueberschuss von Alkali weg und der gallertige Rückstand von Kalialbuminat ist dann auflöslich in kochendem Wasser und kochendem Alkohol; dieselbe Verbindung wird in denselben Lösungsmitteln nur durch das Trocknen und durch längere Berührung mit Luft unauflöslich.

Die wässrige Auflösung des Kalialbuminats wird weder durch Kochen, noch durch Zusatz von Alkohol coagulirt. Wenn man Essigsäure, Weinsäure, Citron- oder Phosphorsäure in sehr kleiner Quantität zusetzt, erhält man einen reichlichen weissen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuss des Lösungsmittels leicht wieder auflöst. Diese Eigenschaften sind dieselben, wie die des Caseïn, und es wäre leicht möglich, dass das Kalialbuminat derselbe Körper wäre.

Man erhält das unlösliche Kalialbuminat, wenn man die gallertige Verbindung zuerst mit kaltem Wasser wäscht, dann mit siedendem Alkohol behandelt, die alkoholische Lösung mit Aether fällt, den Niederschlag trocknet, pulvert und mit Wasser erschöpft. So dargestellt, bildet das Kalialbuminat ein weisses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver; siedendes Wasser entzieht ihm das Kali nicht.

Es enthält:

	Lehmann.	*Lieberkühn.*	Berechnet.
Kohlenstoff	,,	50,21	50,68
Wasserstoff	,,	6,65	6,56
Kali . . .	4,69	5,44	5,52.

Lieberkühn nimmt die Formel $C_{144} H_{110} K_2 N_{18} S_2 O_{44} + 2$ Aq. an.

Das *Natronalbuminat* ist im Serum und im Eiweiss im Gemenge mit Kochsalz und phosphorsaurem Kalk enthalten.

a. Serum und Eiweiss zeigen eine schwach alkalische Reaction, sind in Wasser leichter löslich als reines Albumin und statt in der Wärme, wie dieses, in Flocken zu coaguliren, gestehen sie zur gallertigen Masse. Wenn sie mit vielem Wasser verdünnt sind, so bilden sie eine opalisirende oder milchige Trübung. Nach dem Kochen ist die filtrirte Flüssigkeit stärker alkalisch als zuvor, und enthält noch Natronalbuminat in Lösung; das Coagulum ist frei von Alkali und enthält nur sehr wenig fremde Salze.

Es ist mir hiernach wahrscheinlich, dass Serum und Eiweiss aus saurem Natronalbuminat (mit 1 Atom Natron) bestehen, welches

sich beim Erhitzen in freies Albumin und neutrales Natronalbuminat (mit 2 Atomen Natron) zersetzt. Wirklich enthält nach Lehmann das Eiweiss 1,6 Theile Soda auf 100 Th. Albumin, von welchem man annimmt, dass es frei von fremden Salzen ist. Man erhält ferner so ziemlich dieselbe Zahl, wenn man Lieberkühn's Formel für die Albuminate zu Grunde legt, und das saure Natronalbuminat durch folgende Formel ausdrückt:

$$C_{44}\ H_{111}\ Na\ N_{18}\ S_2\ O_{44} + 2\ Aq.$$

	Lehmann.	Berechnet.
Natron	1,6	1,8.

Wenn man Eiweiss oder Serum mit sehr wenig Essigsäure (oder einer andern organischen Säure) versetzt, so dass es eine schwach saure Reaction annimmt, so gesteht die Flüssigkeit beim Sieden nicht mehr zur Gallerte, sondern das Albumin schlägt sich dann in Flocken nieder. In dem Falle, wo es sich darum handelt, eine Flüssigkeit von dem Albumin zu befreien, welches sie enthält, ist es immer von Vortheil, sie leicht anzusäuern, bevor man sie zum Sieden erhitzt; denn das Albumin in Flocken ist weit leichter zu filtriren und zu waschen, als das zur Gallerte coagulirte, um so mehr, da sich das Albumin, wie wir gesehen haben, durch Coagulation aus einer alkalischen Flüssigkeit nicht vollkommen abscheidet.

Getrocknet und mit Aether und schwachem Alkohol erschöpft, bildet das Eiweiss eine gelbe, durchsichtige, amorphe Masse, die sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lässt und in einem Mörser gerieben, sehr elektrisch wird und sich an die Keule hängt. Es ist geruch- und geschmacklos und übt keine Wirkung auf Pflanzenfarben.

Das Serum liefert 9 Proc. Asche aus Chlornatrium, kohlensaurem Natron und phosphorsaurem Kalk (Scherer). Eiweiss liefert 3 Proc. Asche, welche dieselben Salze enthält (Lehmann).

β. Wenn man eine concentrirte Lösung von Aetznatron zu einer Auflösung von Eiweiss oder Serum setzt, so erhält man eine gallertige, in kaltem Wasser fast unauflösliche Masse, in ihren Eigenschaften jener Verbindung vollkommen ähnlich, welche unter denselben Umständen mit Kali entsteht. Dieses Natronalbuminat scheint das Neutralsalz $C_{144}\ H_{110}\ Na_2\ N_{18}\ S_2\ O_{44} + 2\ Aq.$ zu sein.

Es enthält in der That:

	Lehmann.	Berechnet.
Natron	3,14	3,7.

Das *Barytalbuminat,* $C_{144} H_{110} Ba_2 N_{18} S_2 O_{44} + 2 Aq.$ (?) bildet ein weisses, in Wasser, Alkohol und Aether unauflösliches Pulver.

Es enthält:

	Lieberkühn.	Berechnet.
Kohlenstoff	50,59	50,89
Wasserstoff	6,83	6,66
Baryt . .	4,44	4,50.

Das *Zinkalbuminat,* $C_{144} H_{110} Zn_2 N_{18} S_2 O_{44} + 2 Aq.$ (?) enthält man wie das Kupferalbuminat; es bildet ein gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol und enthält:

	Lieberkühn.	Berechnet.
Kohlenstoff	50,37	51,02
Wasserstoff	6,62	6,61
Zinkoxyd	4,66	4,79.

Das *Kupferalbuminat,* $C_{144} H_{110} Cu_2 N_{18} S_2 O_{44} + 2 Aq.$ (?) erhält man durch Fällung des schwefelsauren Kupfers durch Kalialbuminat. Es bildet in trocknem Zustand eine grüne, zerreibliche, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse, es entfärbt sich, ohne sich zu lösen, durch die Wirkung der Säuren.

Es enthält bei 130°:

	Lieberkühn.	Berechnet.
Kohlenstoff	50,86	51,07
Wasserstoff	6,83	6,62
Kupferoxyd	4,60	4,69.

Das durch schwefelsaures Kupfer niedergeschlagene Albumin löst sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf.

Nach Lassaigne giebt es auch doppelte Albuminate des Kupfers und anderer Metalle.

Das *Kalikupferalbuminat* erhält man durch Auflösen von Kupferalbuminat in Aetzkali oder durch Zusammenbringen von Kupferoxydhydrat, Albuminlösung und Aetzkali; es entsteht eine violette Auflösung, welche man durch Trocknen im Vacuum in der Form von durchscheinenden Platten erhalten kann. Der Luft ausgesetzt, absorbirt es langsam Feuchtigkeit; kaltes Wasser schwellt es an und löst es dann vollständig mit violetter oder violettblauer Farbe. Diese

Auflösung zeigt keinen merklichen Geschmack, coagulirt beim Kochen nicht und wird von Säuren augenblicklich entfärbt.

Das Kalikupferalbuminat enthält:

	Lassaigne.
Albumin	89,40
Kupferoxyd	3,04
Kali . .	7,56
	100,00.

Das *Baryt- und das Kalkkupferalbuminat* werden wie das vorhergehende erhalten, indem man Baryt- oder Kalklösung auf Kupferoxyd in Gegenwart von Albuminlösung einwirken lässt. Beide Verbindungen sind nicht so stark gefärbt wie das Kalikupferalbuminat.

Das *Magnesiakupferalbuminat* ist eine unlösliche Verbindung von Lilafarbe.

Das *Bleialbuminat* ist eine weisse, in Wasser unlösliche Masse, welche man durch Versetzen von Albumin mit basisch essigsaurem Blei erhält; der Niederschlag ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöslich. Das neutrale essigsaure Blei trübt die Albuminlösungen kaum.

Das Bleialbuminat wird leicht durch sämmtliche Säuren, selbst durch Kohlensäure zersetzt.

Das *Silberalbuminat*, $C_{144} H_{110} Ag_2 N_{18} S_2 O_{44} + 2 Aq.$ (?) erhält man durch Fällung von Kalialbuminat mit salpetersaurem Silber. Es ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der am Licht sich schwärzt.

Es enthält:

	Lieberkühn.	Berechnet.
Kohlenstoff	49,41	49,73
Wasserstoff	6,66	6,51
Silberoxyd	6,55	6,67.

Das *Quecksilberalbuminat*[1]) fällt als weisse Verbindung beim Versetzen von Quecksilberchlorid mit Eiweiss (Natronalbuminat) nieder. Man hatte diesen Niederschlag anfangs als eine Verbindung von Albumin mit Quecksilberchlorid oder -Chlorür betrachtet, allein man weiss jetzt, dass es frei von Chlor ist, wenn es hinreichend gewaschen wurde. Das Quecksilberalbuminat löst sich leicht in salz-

1) F. Rose, Poggend. Ann. XXVIII. 132. — Lassaigne, Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. 90. Journ. de Chim. médic. XIII. 161. — Marchand, Journ. f. prakt. Chem. XVI. 383. — Elsner, ebd. XVII. 129. — Mulder, ebd. XVI. 1[illegible]

haltigem Wasser; auch bei der Behandlung von Sublimatvergiftungen mit in Wasser gerührtem Eiweiss muss man so bald als möglich Erbrechen hervorrufen, um zu verhüten, dass ein Theil des Quecksilberalbuminats in den Verdauungsorganen durch das im Magensaft enthaltene Chlornatrium gelöst bleibe.

§ 2407. Das *Globulin*[1]). — Berzelius hat mit diesem Namen die in den Blutkügelchen in Verbindung mit einem Farbstoff (Hämatin) enthaltene albuminöse Substanz bezeichnet; dieselbe albuminöse Substanz findet sich in Auflösung in der Krystalllinse des Auges. Es ist aus diesem Organ am vortheilhaftesten darzustellen. Seine unterscheidenden Eigenschaften sind: Die wässrige Auflösung trübt sich bei 73° und coagulirt bei 93°, also später als die des Albumin; sie opalisirt auf Zusatz von etwas schwacher Essigsäure und liefert alsdann bei 50° ein milchiges Coagulum; es wird durch starken Alkohol gefällt und der Niederschlag, unlöslich in Wasser, löst sich zum Theil in schwachem kochendem Alkohol. Es hat eine schwach alkalische Reaction und verhält sich übrigens zu den Säuren und Metallsalzen wie das Albumin.

Die Analyse des Globulin der Krystalllinse hat nachstehende Resultate geliefert:

	Mulder.	*Rüling.*	*Lehmann.*
Kohlenstoff	54,5	54,2	„
Wasserstoff	6,9	7,1	„
Stickstoff	16,5	„	„
Schwefel	0,3	1,2	1,1
Sauerstoff	„	„	„

Dumas[2]) hat in den nicht von Farbstoff befreiten Blutkugeln nach Abzug der Asche gefunden:

	Blutkugeln			
	eines Weibes.	eines Hundes.		eines Kaninchens.
Kohlenstoff . . .	55,1	55,1	55,4	54,1
Wasserstoff . . .	7,1	7,2	7,1	7,7
Stickstoff	17,2	17,3	17,3	17,5
Schwefel u. Sauerstoff	„	„	„	„

1) Berzelius, Lehrb. der Chem. 3. Aufl. IX. 70, 528. — Lecanu, Nouv. études sur le sang; Paris 1852 S. 20. — Lehmann, Journ. f. prakt. Chem. LVI. 65. Lehrb. d. physiol. Chem. I. 376. — Mulder, Journ. f. prakt. Chem. XIX. 190; und Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIII. 261. — Rüling, ebd. LVIII. 313.

2) Dumas, Compt. rend. de l'Acad. XXII. 900.

Nach Lehmann liefert das Globulin bei der Einäscherung 0,21 Proc. phosphorsaures Salz und 1,55 Proc. auflösliche Salze, bestehend aus chlor-, schwefelsauren und phosphorsauren Alkalien, ohne kohlensaures Alkali.

Man weiss, dass das Serum und Eiweiss stets sehr alkalische Asche liefern. Die vom coagulirten Globulin abfiltrirte Flüssigkeit dagegen liefert bei der Einäscherung an kohlensaurem Alkali reiche Asche.

Nach Lehmann entwickelt das Globulin Ammoniak, wenn man es durch Erhitzen coagulirt und die filtrirte Flüssigkeit, statt nachher mehr alkalisch zu sein, wie dies der Fall beim Eiweiss ist, zeigt im Gegentheil eine saure Reaction. Er nimmt daher im löslichen Globulin die Gegenwart von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Ammoniak an, welches sich beim Erhitzen in Ammoniak und doppeltphosphorsaures Natron zersetze, er glaubt ferner, dass das Globulin in Verbindung mit Natron eine organische Säure (vielleicht Milchsäure) enthalte, welcher er die alkalische Asche zuschreibt, die man mit der vom coagulirten Globulin abfiltrirten Flüssigkeit erhält.

Wenn es wahr ist, dass die Krystalllinse andere Salze als das Serum und Eiweiss, oder dieselben Salze, aber in andern Verhältnissen enthält, so giebt dieser Umstand den Schlüssel zu den unbedeutenden Abweichungen, welche man zwischen den Eigenschaften des Albumins und denen des Globulins beobachtet hat.

§ 2408. Das *Paralbumin*, von Scherer[1]) in einer hydropischen Flüssigkeit des Eierstocks gefunden, unterscheidet sich nach demselben vom Albumin dadurch, dass es durch Erhitzen, selbst nach Zusatz von etwas Essigsäure, nicht vollständig coagulirt und dass es, durch Alkohol gefällt, sich wieder in Wasser auflöst. Diese Thatsachen scheinen mir jedoch keine triftigen Beweise zu sein.

§ 2409. Die *Dottersubstanzen*. Das Eigelb der Vögel und Fische enthält gewisse Stickstoffsubstanzen, welche einige Autoren als verschieden vom Eiweiss betrachten.

a. Vitellin nennen Dumas und Cahours[2]) die Stickstoffsub-

---

1) Scherer, Journ. f. prakt. Chem. LIV. 402; und Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXII. 135.

2) Dumas u. Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. [3] VI. 422. — J. Jo-

stans des Eigelbs der Vögel. Man erhält es durch Behandlung des gekochten und gröblich gepulverten Eigelbs mit Aether, welcher ihm ein Fett entzieht; es bleibt dann eine coagulirte Eiweisssubstanz zurück, welche das Vitellin bildet.

Um dieselbe Substanz in Auflösung zu haben, braucht man blos Eigelb in viel Wasser zu rühren und zu warten, bis sich die Flüssigkeit ausgehellt hat. Die überstehende Flüssigkeit coagulirt zwischen 73 und 76° und verhält sich übrigens zu den Säuren wie eine Albuminlösung.

Die Analysen des Vitellin haben folgende Resultate geliefert:

	B. Jones.	*Dumas u. Cahours.*		*Gobley*[1].	*Baumhauer.*
Kohlenstoff	53,0	51,9	51,3	52,3	52,72
Wasserstoff	7,6	7,1	7,4	7,3	7,09
Stickstoff	13,6	15,0	15,0	15,1	15,47
Schwefel	„	„	„	1,2	0,40
Sauerstoff	„	„	„	„	„

Man bemerkt, dass die vorstehenden Zahlen sich denen des Eiweiss sehr nähern und es ist mir sehr wahrscheinlich, dass das Vitellin derselbe Körper ist, gemengt mit einigen Verunreinigungen. Die einzige Eigenschaft, welche es vom Albumin unterscheidet, wäre nach Gobley, dass es durch Kupfer- und Bleisalze nicht gefällt wird. Nun wird aber die Albuminlösung kaum durch neutrales essigsaures Blei getrübt (das basische fällt es reichlich), und der Niederschlag von schwefelsaurem Kupfer löst sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Es bliebe daher noch zu beweisen, dass die von Gobley beobachtete Nichtfällung wirklich dem Vitellin eigenthümlich ist und dasselbe vom Albumin des Eiweiss unterscheidet.

Lehmann betrachtet das Vitellin als ein Gemenge von Albumin und Caseïn.

Nach Lebonte und Goumoens wäre es zusammengesetzt aus

---

nes, Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 67. — Gobley, Journ. de Pharm. [3] IX. 19. — Baumhauer, Scheik. Onderzoek. III. 272. — Fremy u. Valenciennes, Compt. rend. de l'Acad. XXXVIII. 472.

1) Gobley hat auch im Vitellin 1,02 Proc. Phosphor gefunden, der offenbar von einem der Substanz fremden Phosphat herrührt. Baumhauer hat keinen Phosphor gefunden; seine Bestimmung des Schwefels scheint mir weit zu gering zu sein.

einer in krystallisirter Essigsäure nicht löslichen, und einer darin löslichen und durch Kali fällbaren Substanz.

Nach Fremy zersetzt das Vitellin das Wasserstoffhyperoxyd nicht.

β. Ichthin nennen Fremy u. Valenciennes[1]) eine stickstoffhaltige Substanz des Eigelbs der Knorpelfische. Es ist leicht, es aus den Rogeneiern darzustellen. Man lässt das Gelbe derselben in eine grosse Menge destillirtes Wasser fliessen. Zuerst fallen die dichten Eier zu Boden, welche man durch Decanthiren wäscht, bis das Waschwasser keine Spur von Eiweiss und Salzen mehr enthält. Man erschöpft hierauf die Körner mit Alkohol und Aether. Nach dieser Behandlung erscheinen sie unter dem Mikroskop ganz gleichartig.

Das Ichthin bildet weisse, durchscheinende Körner, die sich weich anfühlen und unlöslich in Alkohol und Aether sind. Salzsäure löst es ohne violette Färbung auf. Mit Wasser verdünnte Essig- und Phosphorsäure lösen es leicht; andre concentrirte Säuren wirken ebenso, Kali- und Sodalösung jedoch langsam. Ammoniak scheint keine Einwirkung zu haben.

Das Ichthin enthält:

	Fremy.			
Kohlenstoff	50,9	51,0	50,2	50,2
Wasserstoff	6,7	7,8	7,6	7,3
Stickstoff	14,7	15,4	,,	,,
Phosphor (?)	1,9	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,

Es scheint keinen Schwefel zu enthalten. Bei der Verbrennung hinterlässt es keine bemerkbare Menge Asche.

γ. Das *Ichthulin* und *Ichthidin.* Nach Fremy u. Valenciennes enthalten die noch wenig entwickelten Rogen der karpfenartigen Fische ausser einer eigenthümlichen auflöslichen Substanz (Ichthidin) eine stark albuminhaltige Substanz, welche Mineralsalze und eine andere Substanz (das Ichthulin) in Suspension erhält, die man durch Wasser daraus niederschlagen kann. Im Augenblicke seiner Fällung ist das Ichthulin klebrig und hat Aehnlichkeit mit dem Kleber, verliert aber durch die Einwirkung des Alkohols und Aethers

1) Fremy u. Valenciennes, a. a. O. 480 u. 528.

seine Klebrigkeit und wird dann fest und pulvrig. Wie das Ichthin löst es sich in Essigsäure und Phosphorsäure, ebenso auch in Salzsäure ohne Erzeugung einer violetten Farbe.

Es enthält:

	Fremy.	
Kohlenstoff	52,5	53,3
Wasserstoff	8,0	8,3
Stickstoff	15,2	,,
Schwefel	1,0	,,
Phosphor (?)	0,6	,,
Sauerstoff	,,	,,

Es scheint, dass das Ichthulin allmälig in den Rogen verschwindet in dem Masse, als sie sich entwickeln und als es dann durch Albumin ersetzt wird.

δ. Das *Emydin*[1]) findet sich im Eigelb der Schildkröte und nähert sich in gewissen Punkten dem Ichthin. Es bildet weisse, harte, durchscheinende, in verdünntem Kali sehr leicht lösliche Körner; es schwillt in Essigsäure blos auf, ohne sich zu lösen; es löst sich in kochender Chlorwasserstoffsäure ohne violette Färbung.

Es enthält:

	Fremy.
Kohlenstoff	49,4
Wasserstoff	7,4
Stickstoff	14,6
Sauerstoff u. Phosphor (?)	,,

Diese Zusammensetzung nähert sich der des Ichthin sehr. Die Emydinkörner lassen bei der Einäscherung einen Rückstand von Kalksalzen, der niemals 1 Proc. überschreitet.

§ 2410. *Blutkrystalle.* Funke[2]) hat zuerst beobachtet, dass das Blut unter gewissen Umständen eine krystallisirte, albuminähnliche Substanz liefert. Diese Substanz (Hämatokrystallin) ist von Lehmann genauer studirt worden. Man erhält dieselbe auf folgende

---

1) Fremy u. Valenciennes, a. a. O. 571.

2) Funke, Zeitschr. f. ration. Medicin v. Henle u. Pfeufer, neue Folge II. 199, 288. — Lehmann, Berichte der Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig I. 23; II. 79 u. 101. Journ. f. prakt. Chem. LIX. 413. Journ. de Pharm. [3] XXIV. 368. Vollst. Auszug: Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVIII. 377.

Weise: man lässt das Blut coaguliren und wenn das Gerinnsel sich zusammengezogen hat, drückt man es aus, um den grössten Theil des Serum davon zu trennen; man zertheilt hierauf das ausgedrückte Gerinnsel und wäscht es auf Leinwand mit Wasser. Man leitet nun in die rothe filtrirte Flüssigkeit eine halbe Stunde lang einen Strom Sauerstoff, so dass sie sich mit starkem Schaum bedeckt; hierauf führt man ungefähr eine Viertelstunde lang einen Strom Kohlensäuregas zu. Die Flüssigkeit trübt sich nach einigen Minuten und erfüllt sich allmälig mit kleinen Krystallen; die Abscheidung dieser Substanz erfolgt in der Ruhe der so behandelten Flüssigkeit vollständig.

Diese Operation gelingt mit dem Blute des Meerschweinchens, der Ratte und Maus. Das Blut der übrigen Thiere liefert Krystalle von anderer Form und grösserer Löslichkeit, so dass man eine gewisse Menge Alkohol zur wässrigen Flüssigkeit setzen muss, bevor oder nachdem sie mit Sauerstoff- und Kohlensäuregas behandelt wurde.

Was die Art und Weise der Krystallbildung betrifft, so ist es schwer, sich davon Aufschluss zu verschaffen. Einzeln angewendet, scheint weder Sauerstoff, noch Kohlensäure zu ihrer Bildung zu genügen. Ihre Abscheidung ist eben so wenig eine blose Wirkung der Verdunstung. Doch hat sich Lehmann überzeugt, dass das Licht dabei eine begünstigende Wirkung übt; denn bei Lichtabschluss liefert dasselbe Blut stets weniger Krystalle als unter dem directen Einflusse der Sonnenstrahlen.

Die Krystalle sind niemals vollkommen rein, sondern mit Blutkügelchen und Lymphe verunreinigt, die man durch Waschen mit Wasser oder wässrigem Alkohol nicht ganz zu entfernen im Stande ist. Eben so wenig gelingt es, selbst mit Hilfe des Vacuums, sie aus ihrer wässrigen Auflösung umzukrystallisiren; denn bei Luftzutritt zersetzt sich die Substanz bei der freiwilligen Verdunstung vollständig.

Merkwürdiger Weise zeigen die Krystalle, welche man aus dem Blute verschiedener Thiere erhält, weder dieselbe Gestalt, noch Löslichkeit. Am häufigsten sind sie prismatisch, wie die Blutkrystalle (aus den Venen der Ratte) des Pferdes, Hundes, der Fische, des Igels etc. Ein anderes Mal bilden sie Tetraëder oder andere Formen des regulären Systems; das Meerschweinchen-, Ratten- und Mäuseblut liefert diese Form, die schwer löslichste von allen, sie erfordert

600 Theile Wasser zur Auflösung. Aus dem Blute des Eichhörnchens erhält man grosse sechsseitige Prismen oder Tafeln, rosenartig gruppirt und etwas leichter löslich als die Tetraeder, aber weit schwerer löslich als die erwähnten prismatischen Krystalle. Das Hamsterblut liefert Rhomboëder (von ungefähr 120°) oder sehr dünne sechsseitige Tafeln, deren Löslichkeit zwischen jener der vorhergehenden und der der prismatischen Krystalle die Mitte hält.

Die übrigen Eigenschaften der Krystalle stimmen so ziemlich überein. Im Allgemeinen sind sie noch mehr oder weniger roth gefärbt und verändern sich sehr bald, hauptsächlich bei Berührung mit der Luft. Ihre wässrige Auflösung coagulirt bei 63°,5, trübt sich auf Zusatz von absolutem Alkohol, wird von Salpetersäure weiss gefällt, nicht aber von Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure.

Essigsäure löst die Krystalle leicht auf, concentrirte Kalilösung löst sie nicht, verändert aber ihre rothe Farbe in ein schmutziges Gelb. Ammoniak löst sie leicht auf mit pfirsichblütrother Farbe; Essigsäure fällt die Auflösung.

Die Zusammensetzung der (aus Hundeblut dargestellten und noch mit Resten von Blutkugeln verunreinigten) mit Alkohol, Aether und Wasser behandelten und getrockneten Krystalle ist folgende:

	Lehmann.		
Kohlenstoff	55,44	55,24	55,18
Wasserstoff	7,08	7,12	7,14
Stickstoff	17,27	17,31	17,40
Schwefel [1])	0,25	0,21	0,25
Sauerstoff	,,	,,	,,

Die Krystalle enthalten Krystallwasser (15 bis 19,9 Proc.), dessen Menge noch nicht mit Genauigkeit bestimmt werden konnte wegen der schnellen Zersetzung der Substanz.

Durch Alkohol, Aether und siedendes Wasser erschöpft und getrocknet liefern die Krystalle (von Hundeblut) 0,7 bis 0,9 Proc. Asche; dieser Behandlung nicht unterworfen, liefern sie bis 1,3 Proc. Diese Aschen sind ausgezeichnet durch ihren starken Gehalt an Eisenoxyd. Lehmann hat die Asche der Krystalle von Meerschweinchen- (a) und Hundeblut (b) einer vollständigen Analyse unterworfen und die nachstehenden Resultate erhalten:

1) Die Blutkrystalle des Meerschweinchens liefern 0,40 bis 0,59 Proc. Schwefel.

	a	b
Eisenoxyd	48,64	63,84
Phosphorsäure	18,75	19,81
Kalkerde	5,31	5,96
Bittererde	1,41	0,97
Chlorkalium	22,98	5,21
Schwefels. Kalk	2,38	3,46
	99,49	99,25

Die Asche der coagulirten und durch Waschen erschöpften Krystalle enthält 91 bis 95,8 Proc. Eisenoxyd und etwas phosphorsaures Salz.

Die Krystalle fangen an sich zu zersetzen bei 160 oder 170° unter Verbreitung eines Horngeruches; durch stärkeres Erhitzen blähen sie sich auf und entwickeln entzündbare Gase.

Chlor entfärbt sogleich die Krystalle und schlägt weisse Flocken nieder.

Die Auflösung der Krystalle zeigt keine Veränderung auf Zusatz von Chlorammonium, Chlorcalcium, neutralem essigsaurem Blei und Ferrocyankalium. Sie trübt sich durch basisch essigsaures Blei; Ammoniak scheidet aus dem Gemenge schmutzig weisse Flocken ab.

Salpetersaures Silber trübt die Auflösung der Krystalle leicht. Quecksilberchlorid in Ueberschuss angewendet, bewirkt einen weisslichen Niederschlag; schwefelsaures Kupfer nach einiger Zeit einen blassgrünlichen und salpetersaures Quecksilberoxydul einen weissen Niederschlag.

Sehr saure Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure liefert mit den Krystallen die rothe Färbung, welche sie mit allen Eiweisssubstanzen hervorbringt.

§ 2411. Das *Fibrin* [1]). — Man bezeichnet mit diesem Namen den einen der festen Bestandtheile des Blutes, denjenigen, welcher seine Gerinnung verursacht; derselbe Körper ist in der Lymphe enthalten. Das Muskelfleisch der Thiere enthält gleichfalls eine fibrin-

1) Berzelius, Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger IX. 377. — Mulder, Ann. der Chem. u. Pharm. XXIV. 28; XXVIII. 74; Journ. f. prakt. Chem. XVI. 132; Chem. Unters. v. Mulder, deutsch übers. v. Völcker, 1847, No. 2 S. 116 und 253. — Scherer, Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 1. — Dumas u. Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. [3] VI. 385. — Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX. 127; LXXIII. 125. — Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. XIV. 962.

artige Substanz, die aber nach Liebig in einigen Beziehungen vom Blutfibrin abweicht[1]).

Man erhält letzteres leicht, wenn man das Blut kräftig mit einem Besen schlägt, sobald es aus den Gefässen kommt. Das Fibrin hängt sich bald an die Reisser des Besens in der Gestalt amorpher, fibröser Fäden, während das Blut nun ungerinnbar bleibt. Vom Besen abgenommen, ist das Fibrin noch von Blutkugeln roth gefärbt; um es zu entfärben, unterwirft man es auf einem Siebe oder auf Leinwand einer fortgesetzten Waschung mittelst eines Wasserstrahls. Melsens[2]) empfiehlt, die Fasern während des Waschens Faden für Faden wohl zu zerreissen und jene zu beseitigen, an denen die färbende Substanz mit Hartnäckigkeit zu haften scheint; hierauf das Waschen mit destillirtem, mit Kohlensäure gesättigtem Wasser zu schliessen. Man kann auch gegen das Ende der Operation dem Waschwasser einige Tropfen reiner Essigsäure zusetzen; das Fibrin schwillt so an und gestattet, die unreinen Theile besser daran zu unterscheiden. Eine anhaltende Waschung mit fliessendem, reinem oder mit Kohlensäure gesättigtem Wasser, welches die Essigsäure entfernt, giebt dem Fibrin jene Halbdurchsichtigkeit wieder, welche ihm eigenthümlich ist, sowie sein fibröses Ansehen. Trotz dieser Vorsichtsmassregeln ist es jedoch immer schwierig, das Fibrin vollkommen frei von Blutkugelüberresten herzustellen.

Ueberlässt man das Blut, so wie es aus den Gefässen kommt, sich selbst, so gerinnt es von selbst, dann schliesst das Fibrin, welches diese Gerinnung bewirkt, sämmtliche Blutkugeln in seinen Zwischenräumen ein. Um das Fibrin aus dem Blutkuchen zu erhalten, zertheilt man diesen in dünne Schnitte, die man auf ein Sieb legt und reichlichen Waschungen unterwirft, indem man einen Wasserstrahl darauf richtet; die Blutkügelchen werden dadurch zerrissen und allmälig vom Wasser fortgerissen, während das Sieb das Fibrin zurückhält, welches hernach, wie oben angegeben, behandelt wird.

So dargestellt, enthält das Fibrin noch Wasser und Fett; um es davon zu befreien, wird es bei 120 oder 140° getrocknet und dann mit kochendem Alkohol und Aether behandelt.

1) Vgl. S. 463 die Zusammensetzung des Fibrins und S. 466 die Wirkung, welche schwache Salzsäure darauf ausübt. Lehmann nennt das Fibrin des Fleisches *Syntonin*.

2) Melsens, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXIII. 170.

Eine Methode, welche das Fibrin von ziemlich grosser Reinheit liefert, besteht darin, die Gerinnung des Blutes mittelst schwefelsauren Natrons zu verhindern und dann die Blutkugeln vor Abscheidung des Fibrins zu entfernen. Zu diesem Zweck lässt man das Blut bei seinem Austritt aus der Vene auf den zwölften bis fünfzehnten Theil seines Gewichtes mit Wasser befeuchteten schwefelsauren Natrons fliessen; man schüttelt das Gemenge und bringt es auf ein zuvor mit Glaubersalzlösung befeuchtetes Filter. So glückt es zuweilen, sämmtliche Kügelchen auf dem Filter zurückzuhalten; am häufigsten jedoch ist der abfiltrirte Theil noch schwach röthlich. Man versetzt denselben hierauf mit einem gleichen Volum Wasser und filtrirt von neuem; hierauf setzt man eine neue Quantität Wassers und setzt so das Filtriren und Verdünnen fort, bis die Flüssigkeit Fibrin absetzt. Man sammelt dasselbe und wäscht es mit Wasser, Alkohol und Aether.

Was das Fleischfibrin betrifft, so rathet Liebig, es auf nachstehende Weise auszuziehen: man zerhackt das Fleisch sehr fein und erschöpft es mit kaltem Wasser; der unlösliche Theil wird hierauf in Wasser mit $^1/_{10}$ Proc. seines Gewichts Salzsäure gebracht. Man erhält dadurch eine trübe Auflösung, welche man durch Filtriren klärt; neutralisirt man die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, so schlägt sich das Fibrin nieder; man reinigt es durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether.

Baumhauer[1]) wendet Fische zur Darstellung des Fleischfibrins an. Das Fischfleisch wird nach Entfernung der Haut und Gräten mit Wasser geknetet, so lange es lösliche Theile aufnimmt. Die gallertige Masse, welche man so erhält, wird durch ein Sieb getrieben, welches noch Hauttheile zurückhält; hierauf versetzt man es mit Wasser, und erhitzt auf 80 oder 90°, so dass sich die Fasern zusammenziehen; diese werden hierauf mehrmals mit siedendem Wasser behandelt und mit concentrirter Essigsäure macerirt; man erhält dadurch eine durchsichtige Gallerte, welche sich durch Waschen mit kaltem Wasser zusammenzieht. Das so dargestellte Fibrin enthält nur sehr wenig fremde Salze; aber es ist nicht ganz frei von Zellgewebe und Gefässresten.

---

1) Baumhauer, Chemische Untersuch. v. Mulder, in's Deutsche übers. von Völcker, Nr. 3, S. 301.

§ 2412. Das Fibrin kann, wie man gesehen hat, vom Blut nur im coagulirtem und unlöslichem Zustand geschieden werden, obgleich es in aufgelöstem Zustande darin enthalten ist. Man glaubte früher, die Gerinnung des Blutes sei eine Folge der Einwirkung der Luft, allein diese Erklärung ist nicht zulässig, weil die Gerinnung ebensowohl bei Abschluss der atmosphärischen Luft stattfindet [1]). Eine wissenschaftliche Erklärung dieser Erscheinung ist daher für jetzt nicht möglich.

Das Fleisch enthält wahrscheinlich während des Lebens gleichfalls das Fibrin in löslichem und nichtcoagulirtem Zustand, es scheint wenigstens, dass die Leichenstarre der Muskeln nach dem Aufhören des Lebens von einem ähnlichen Uebergang des löslichen Fibrins in den coagulirten Zustand herrühre.

Dumas glaubt, das Fibrin befinde sich nicht in gelöstem Zustande im Blut, sondern nur im Zustand äusserster Zertheilung, die sich behaupte, so lange das Blut in Bewegung ist, aber sobald die Flüssigkeit in Ruhe komme, fast plötzlich aufhöre in Folge der Neigung der Fibrintheilchen, sich zu einem häutigen Netz zu vereinigen.

Wie dem nun sein mag, die Eigenschaften des Fibrins [2]), wie wir es kennen, sind folgende:

Frisch bereitet erscheint es in der Form weicher, elastischer, durchscheinender, nicht klebriger Fäden, welche sich durch Kneten mit den Fingern nicht vereinigen lassen. Es ist vollkommen unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Frisch dargestellt und feucht verliert es im Vacuum ungefähr 80 Proc. Wasser (Chevreul). Mit Wasser in Berührung gebracht, absorbirt das trockne Fibrin das Dreifache seines Gewichts, ohne indessen sein ursprüngliches Ansehen wieder ganz anzunehmen.

Im trocknem Zustand bildet das Fibrin eine harte, hornähnliche, durchsichtige, gelbliche oder graue, geruch- und geschmacklose Masse.

Wenn man zuvor wohl gewaschenes Fibrin lange mit Wasser kocht, so destillirt eine ammoniakhaltige Flüssigkeit ab, während

1) Schröder von der Kolk, Comment. de sang. coagulat.; Gröningen 1820 S. 46. — Magnus, Poggend. Ann. XL. 598.

2) Ohne besondere Erwähnung ist in diesem Capitel immer die Rede vom Blutfibrin.

das Wasser eine eigenthümliche Substanz auflöst (Dumas und Cahours).

Auf 150° mit Wasser in einer geschlossenen Röhre erhitzt, löst sich das Fibrin (des Blutes oder der Muskeln) vollkommen auf bis auf einen unbedeutenden Rückstand [1]). (Die Flüssigkeit, welche man so erhält, wird reichlich durch Säuren gefällt; die Salpetersäure fällt es selbst, nachdem sie mit vielem Wasser verdünnt worden ist. Der durch Essigsäure gebildete Niederschlag löst sich leicht in einem Ueberschuss dieser Säure.)

Wenn man wasserhaltiges Fibrin der Luft überlässt, so löst es sich allmälig und verwandelt sich in eine dicke, klebrige Flüssigkeit von einem Geruch nach altem Käse [2]). Diese Flüssigkeit coagulirt

---

1) Vgl. S. 464 auf der Tafel der Analysen die Zusammensetzung des Rückstandes des Fibrins nach Dumas u. Cahours.

Nach Bouchardat zieht siedendes Wasser eine Substanz aus, welche alle Eigenschaften des Leims hat. Uebrigens ist das Verhältniss dieser Substanz im Fibrin äusserst veränderlich; sehr gering im Fibrin des Menschen in gesundem Zustand, kann es sich bei entzündlichen Zuständen der serösen Häute oder des Zellgewebes zu einer sehr hohen Zahl steigern.

Bei den Versuchen von Dumas und Cahours gestand die von dem kochenden Wasser aufgelöste Substanz beim Erkalten nicht zur Gallerte; sie wurde wie das Albumin von Gerbsäure und Salpetersäure gefällt; sie enthielt 11 Proc. Mineralsalze und lieferte bei der Verbrennung nach Abzug der Asche:

Kohlenstoff	47,9
Wasserstoff	6,8
Stickstoff	15,0
Sauerstoff	30,3
	100,0.

Mulder u. Baumbauer (Journ. f. prakt. Chem. XX. 346; XXXI. 395) betrachten die durch kochendes Wasser aus dem Fibrin ausgezogene Substanz als eine Verbindung von *Ritoxyproteïn* und Ammoniak; sie wird durch die Salze des Silbers, Kupfers und Bleies gefällt.

Sie enthält:

Kohlenstoff . . .	50,85
Wasserstoff . . .	6,63
Stickstoff	15,38
Sauerstoff u. Schwefel	27,17
	100,00.

2) Wöhler, Ann. der Chem. u. Pharm. XLI. 238.

durch das Erhitzen wie das Albumin [1]), und das Coagulum zeigt die Zusammensetzung und die Eigenschaften desselben.

Ausser dieser Substanz erzeugt das Fibrin bei der Fäulniss [2]) Schwefelammonium, Buttersäure, Baldriansäure, Leucin, eine ölartige Säure, welche von essigsaurem Blei gefällt wird, eine saure syrupartige Substanz, welche die Säuren mit violetter Farbe lösen und in Tyrosin und eine krystallinische flüchtige Substanz von unangenehmem Geruch umwandeln (Bopp). Bei der Fäulniss bei Luftabschluss liefert das Fibrin Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure und Caprinsäure, so wie Ammoniak (Brendecke).

§ 2413. Das Fibrin wurde von vielen Chemikern analysirt, unter denen besonders Mulder, Scherer, Dumas und Cahours, Strecker etc. anzuführen sind.

Die Resultate ihrer Versuche sind:

	Gay-Lussac u. Thenard. Schafblut.	*Michaelis* [3]). Arter. Blut des Kalbes.	*Michaelis* [3]). Venös. Blut des Kalbes.	*Mulder* [4]). a	*Mulder* [4]). b	*Will u. Varrentrapp.*	*Will u. Varrentrapp.*	*Verdeil* [5]). Schafblut.
Kohlenstoff	53,4	51,4	50,4	53,8	52,7	,,	,,	,,
Wasserstoff	7,0	7,3	8,2	6,9	6,9	,,	,,	,,
Stickstoff	19,9	17,6	17,3	15,7	15,4	15,9	16,2	,,
Schwefel	,,	,,	,,	0,4	1,2	,,	,,	1,6
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

1) Bopp, Ann. der Chem. u. Pharm. LXIX. 30. — Brendecke, Arch. f. Pharm. [2] LXX. 26. — Wurtz, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XI. 253.

2) Strecker fand in der bei der Fäulniss des Fibrins gebildeten albuminösen Substanz:

Kohlenstoff	53,9
Wasserstoff	7,0
Stickstoff	15,6
Schwefel	1,6
Sauerstoff	,,

3) F. Michaelis, Dissert. de partib. constitut. sang. arteriosi et venosi; Berlin 1827.

4) Analyse a ist von einigen Jahren her, b ist neuer. Mulder nimmt auch im Fibrin 0,3 Proc. Phosphor an.

5) Verdeil, Ann. der Chem. u. Pharm. LVIII. 317.

	Scherer.				*Rüling* [1]).	
	Menschliches Venenblut.		Aufgelöst durch Salpeter u. gefällt durch Alkohol.	Gelöst in Essigsäure u. gefällt durch kohlens. Kali.	arter. u. venös. Rindsblut	
					(bei 100°)	(bei 1[illegible]°)
Kohlenstoff	53,7	54,3	54,0	54,1	50,9	52,2
Wasserstoff	7,1	7,2	6,8	7,2	7,1	7,1
Stickstoff	15,6	15,8	15,7	16,1	,,	,,
Schwefel	,,	,,	,,	,,	1,5	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Schlossberger [2]).	*Strecker* [3]).			*Baumhauer.*
	Rindsblut.	Fleisch von			
		Huhn.	Rind.	Schaf.	Fleisch.
Kohlenstoff	52,4	54,5	53,7	,,	54,7
Wasserstoff	6,9	7,3	7,3	,,	7,2
Stickstoff	15,5	15,8	,,	16,3	15,4
Schwefel	,,	1,2	,,	1,1	1,5
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,

Die Substanz lieferte 0,28 Proc. Asche. Sie hatte offenbar die Zusammensetzung des Albumin.

	Dumas u. Cahours.							
	Arterielles u. venöses Blut von					Venös. Blut von Menschen.	Fibrin, mit Wasser gekocht.	Fibrin, mit [illegible] gelöst und mit Essigsäure gefällt.
	Schaf.	Kalb.	Rind.	Pferd.	Hund.			
Kohlenstoff	52,8	52,5	52,7	52,7	52,7	52,8	53,5	53,1
Wasserstoff	7,0	7,0	7,0	7,0	6,9	7,0	7,1	7,1
Stickstoff	16,5	16,5	16,6	16,6	16,7	16,6	15,9	16,8
Schwefel u. Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

---

1) Rüling, Ann. der Chem. u. Pharm. LVIII. 311.

2) Schlossberger, ebd. LVIII. 95.

3) Liebig, a. a. O. — Die analysirte Substanz war in schwacher Salzsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt und bei 120° getrocknet.

	Melsens [1]). Mittel mehrer Analysen.	Strecker u. Unger [2]). Fibrin, aufgelöst in schwacher Salzsäure und mit Kali gefällt (bei 120°).	
Kohlenstoff . . .	,,	,,	,,
Wasserstoff . . .	,,	,,	,,
Stickstoff	17,7	17,2	17,3
Schwefel u. Sauerstoff	,,	,,	,,

Die Abweichungen, welche man bei den vorstehenden Analysen findet, rühren davon her, dass das Fibrin keine gleichartige Substanz ist. Nach Lebonte und Goumoens [3]) besteht es aus zwei Körpern: wenn man es unter dem Mikroskop betrachtet, unterscheidet man in der That gelblich weisse, parallele, am Rande wellenförmige Fasern, so wie sehr zahlreiche auf der Oberfläche der Fasern ausgestreute und zwischen dieselben eingeklemmte Granulationen. Beide Körper unterscheiden sich durch ihre Auflöslichkeit in Eisessig. Uebrigens erstreckt sich dieser Mangel an Gleichartigkeit in dem Fibrin auch auf das Verhalten zu schwacher Salzsäure [4]) und den alkalischen Neutralsalzen [5]), welche es mehr oder weniger vollständig auflösen, je nach der Art des Blutes oder Fleisches, woraus es dargestellt wurde und nach den Einflüssen, welchen es ausgesetzt war.

Das Fibrin liefert stets bei der Verbrennung veränderliche Quantitäten Asche (von 0,8 bis 2,5 Proc.) aus phosphorsaurem Kalk und etwas phosphorsaurer Bittererde. Wenn es gut gereinigt ist, enthält die Asche kein Eisen. (Das Fibrin des Fleisches liefert stets eisenhaltige Asche. Liebig.)

§ 2414. Höhere Temperatur zersetzt das Fibrin; es kommt in Fluss, bläht sich stark auf, fängt Feuer und brennt mit russiger Flamme unter Zurücklassung einer porösen Kohle. Bei der trocknen Destillation erhält man dieselben Producte, wie von Albumin.

---

1) Melsens, Compt. rend. de l'Acad. XX. 1487. — Das durch siedendes Wasser erschöpfte Fibrin enthielt 19,5 Proc. Stickstoff nach dem Mittel aus 9 Analysen mit der aus zwei verschiedenen Operationen erhaltenen Substanz.

2) Strecker u. Unger, Ann. der Chem. u. Pharm. LX. 114.

3) Lebonte u. De Goumoens, Journ. de Pharm. [3] XXIV; u. Compt. rend. de l'Acad. XXXVI. 834.

4) Vgl. S. 497.

5) Vgl. S. 499.

Der Berührung mit Luft überlassen, absorbirt das feuchte Fibrin Sauerstoff und entwickelt Kohlensäure. Nachdem es mit Wasser gekocht worden ist, widersteht es der Einwirkung der Luft weit besser und kann derselben lange ausgesetzt bleiben, ohne Kohlensäure zu entwickeln (Scherer).

Das Fibrin löst sich in Aetzkali, auch bei grosser Verdünnung; es schwillt anfangs beträchtlich auf und nimmt das Ansehen einer Gallerte an, welche bei einer Temperatur von 50 bis 60° sich allmälig auflöst und eine gelbliche, etwas trübe Auflösung bildet, die durch Filtriren hell wird. Das Fibrin sättigt das Alkali vollständig genug, um die alkalische Reaction der Flüssigkeit beträchtlich zu schwächen. Diese besitzt die Eigenschaften des Kalialbuminats (§ 2406); es wird durch Essigsäure und dreibasische Phosphorsäure gefällt; der Niederschlag [1]) löst sich in einem Ueberschuss der Säuren wieder auf.

Nach Mulder erhält man andere Verbindungen des Fibrins, wenn man es in einer verstopften Flasche mit sehr schwacher Kaliauflösung stehen lässt und zu dieser Auflösung so viel Essigsäure setzt, dass sie anfängt davon gefällt zu werden, und die filtrirte Flüssigkeit mit Metallauflösungen versetzt. Diese Flüssigkeit fällt Blei-, Silber- und Quecksilbersalze weiss, Kobaltsalze rosa und Kupfersalze hellgrün. Es ist mir wahrscheinlich, dass diese Niederschläge mit den metallischen Albuminaten identisch sind.

Beim Aufkochen des Fibrins mit concentrirtem Aetzkali entwickelt sich etwas Ammoniak und die Flüssigkeit enthält Schwefelkalium (§ 2431).

Wenn man reines Fibrin mit Kalikalk in einem auf 160—180° geheizten Oelbad erhitzt, so entsteht eine kleine Menge einer flüchtigen fetten Säure, die mit dem Kali in Verbindung bleibt, während Ammoniak und andere flüchtige Producte entweichen (Wurtz).

Schmelzendes Kali entwickelt bei seiner Einwirkung auf Fibrin Wasserstoffgas und Ammoniak und erzeugt Leucin, Tyrosin und wahrscheinlich auch buttersaures und baldriansaures Salz etc. (Bopp).

Aetzammoniak wirkt auf kaum bemerkbare Weise auf das Fibrin.

---

1) Man vgl. seine Zusammensetzung nach Dumas u. Cahours in oben stehender Tafel der Fibrinanalysen.

2) Mulder, Poggend. Ann. XL. 258.

Die meisten concentrirten Mineralsäuren schwellen das Fibrin an, machen es gallertig und durchscheinend.

Concentrirte Schwefelsäure schwellt das Fibrin an und löst es in der Wärme auf. Verdünnte löst es nicht. Einige Autoren sprechen von einer Verbindung, welche beim Zusammentreffen von Fibrin und Schwefelsäure entstehe; ich finde jedoch ihre Behauptung nicht auf positive Thatsachen gegründet.

Salpetersäure färbt das Fibrin gelb und löst es beim Kochen leicht. Die Auflösung enthält eine eigenthümliche Säure (§ 2431*).

Concentrirte und rauchende Salzsäure schwellt das Fibrin an und löst es in der Wärme mit violett blauer Farbe. Bei Zutritt der Luft gekocht, bräunt sich die Auflösung und enthält dann Chlorammonium, Leucin, Tyrosin, eine noch unbestimmte braune Substanz, einen krystallisirbaren, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslichen Körper und eine syrupartige Substanz von Zuckergeschmack (Bopp).

Gasförmige Chlorwasserstoffsäure wird vom Fibrin absorbirt. Nach Mulder absorbirt es 7,1 Proc. unter Bildung einer in Wasser wenig löslichen Verbindung.

Die Angaben der Chemiker bezüglich der Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf Fibrin stimmen nicht ganz überein. — Wenn man nach Bouchardat[1]) Wasser nimmt, welches ein Halbtausendel Chlorwasserstoffsäure enthält, folglich kaum sauer nach Geschmack und Lackmusreaction, und taucht ein Zehntel feuchtes, aus geschlagenem oder geronnenem Blut dargestelltes Fibrin hinein, so schwillt es sogleich an und verwandelt sich in eine Masse sehr voluminöser Flocken; durch fortgesetzte Maceration zerreissen die turgescirenden

---

1) v. Baumhauer (Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. 320) hat Bouchardat's Angaben in Betreff der theilweisen Löslichkeit des Fibrin in angesäuertem Wasser bestätigt; der durch kohlensaures Ammoniak in der Auflösung gebildete Niederschlag ergab bei der Analyse:

	Baumhauer.	*Verdeil.*
Kohlenstoff	52,9	,,
Wasserstoff	6,9	,,
Stickstoff	15,9	,,
Schwefel	,,	1,6.

Die Substanz liess beim Verbrennen keine Asche zurück. Obige Zahlen nähern sich der Zusammensetzung des Albumin sehr.

Mulder betrachtet Bouchardat's Albuminose als *Proteinbioxyd.*

Bläschen und der grösste Theil des Fibrins löst sich auf, aber es bleibt immer eine gewisse Menge einer Substanz, die auch durch einen Ueberschuss des Lösungsmittels nicht angegriffen wird; der aufgelöste Theil (*Albuminose*) röthet kaum Lackmus, lenkt die Strahlen des polarisirten Lichts nach links, trübt sich durch Erhitzen und schlägt leichte Flocken nieder, wird durch einen Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure, sowie durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid und Ferrocyankalium gefällt und besitzt im Allgemeinen alle Eigenschaften des Eiweissalbumin. Bouchardat betrachtet den ungelösten Theil (*Epidermose*) als identisch mit der Substanz, welche die Grundlage der Epidermis und der Hornsubstanzen bildet.

Nach Dumas und Cahours schwellt Wasser, welches ein Tausendel Chlorwasserstoff- (oder Bromwasserstoff-) Säure enthält, das Fibrin, ohne in 48 Stunden dessen Auflösung zu bewirken. Setzt man aber zur salzsauren Flüssigkeit einige Tropfen Salzsäure, so erfolgt die Lösung des Fibrins rasch bei einer Temperatur von 30°; Lab bringt dieselbe Wirkung hervor.

Nach Liebig ist das Blutfibrin ganz unauflöslich in verdünnter Salzsäure; in $^1/_{10}$ Salzsäure enthaltendes Wasser gebracht, gesteht es allmälig zur Gallerte, welche sich auf Zusatz von mehr concentrirter Salzsäure zusammenzieht; die zusammengezogene Substanz schwillt in reinem Wasser abermals an. Man kann diesen Versuch mehrmals wiederholen, ohne dass eine bestimmbare Menge Fibrin in Auflösung geht. Nicht so verhält sich das Fleischfibrin; nach den Thieren, aus denen man es darstellt, löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger vollständig in mit Salzsäure versetztem Wasser (Hühnerfibrin löst sich fast ganz, Schaffibrin lässt einen beträchtlichen Rückstand und Kalbfibrin lässt als Rückstand über die Hälfte seines Gewichts); die Auflösung verdickt sich durch Sättigung zum gallertigen Brei, welcher sich in Ueberschuss von Alkali wieder auflöst; es coagulirt gleichfalls durch Auflösungen von Kochsalz und andern Salzen; das Coagulum ist auflöslich in vielem Wasser; der in der salzsauren Lösung durch Sättigen mit Alkali gebildete gallertige Niederschlag löst sich in Kalkwasser und diese Auflösung gerinnt beim Sieden wie verdünnte Eiweisslösung; wenn der gallertige Niederschlag zuvor mit Wasser gekocht worden war, dann ist er in Kalkwasser nicht auflöslich.

Concentrirte Essigsäure tränkt das Fibrin auf der Stelle und

verwandelt es in eine farblose Gallerte, welche sich leicht in heissem Wasser löst (besonders, wenn das Fibrin von einem jungen Thiere ist, Dumas). F. Simon[1]) gelang es nicht, das in Essigsäure geschwellte Fibrin in Wasser zu lösen. Nach Lebonte und Goumoens löst Eisessig die Granulationen, ohne die fibrösen Theile des Fibrins anzugreifen. Wenn man die Auflösung bei gelinder Wärme abdampft, so bedeckt sie sich mit einer Haut, und nimmt dann das Aussehen einer Gallerte an, welche getrocknet in Wasser unauflöslich ist. Die Auflösung des Fibrin in Essigsäure wird durch Schwefelsäure und Salzsäure gefällt; ebenso wird sie durch Alkalien niedergeschlagen, der Niederschlag löst sich aber wieder in Ueberschuss des Fällungsmittels.

Die dreibasische Phosphorsäure schwellt das Fibrin auf und giebt ihm das Aussehen einer Gallerte; diese löst sich in Wasser, ohne dass sie ein Ueberschuss der Säure fällt, oder ihre Auflöslichkeit mindert. Die Metaphosphorsäure verhält sich zum Fibrin wie die Schwefelsäure.

Die alkalischen Neutralsalze, mit Fibrin digerirt, lösen es zum Theil, aber diese Auflösung erfolgt nicht unter allen Umständen. Denis[2]) bewirkt sie mit salpetersaurem Kali: feuchtes Fibrin (50 Th.) aus venösem Blut wird durch Waschen von allen löslichen Theilen befreit und mit einem Drittel seines Gewichts salpetersaurem Kali zusammengerieben. Man fügt allmälig eine Quantität Wasser (270—300 Th.) zu, gleich dem vierfachen Gewichte des angewendeten Fibrins, dann ein Fünftel (3 Th.) Aetzkali oder Natron und überlässt das Ganze einer Temperatur von ungefähr 37°, indem man von Zeit zu Zeit umrührt; das Gemenge wird zuerst gallertig, dann zähe und nach einigen Tagen flüssig; doch bleibt stets eine kleine Menge der Substanz ungelöst. Die so erhaltene Flüssigkeit coagulirt beim Kochen wie das Albumin; es wird durch Alkohol, sowie durch Quecksilberchlorid, essigsaures Blei etc. gefällt. — Die Auflösung des Fibrins erfolgt ohne Mitwirkung von Alkali, allein die Flüssigkeit wird dann durch Zusatz von vielem Wasser gefällt (Berzelius, Scherer).

---

1) F. Simon, Medic. Chemie I. 31.

2) Denis, Archive de médec., Févr. 1838 S. 174. Journ. de Chim. médic. [3] IV. 191. — Letellier (Compt. rend. de l'Acad. XI. 877) digerirt 3 Th. Fibrin bei 20° mit 20 Gr. Wasser, dem 4 Gr. kohlensaures Natron zugesetzt ist.

— Weder das arterielle, noch das venöse in Wasser gekochte, oder einige Zeit feuchter Luft ausgesetzte Fibrin, noch das Fibrin der Entzündungshaut kann in salpetersaurem Kali aufgelöst werden (Denis, Scherer). Nach Lehmann und Zimmermann wären alle Arten von Fibrin in der Auflösung von salpetersaurem Kali und anderer alkalischer Salze löslich [1]).

Wenn man die Lösung des venösen Fibrins in Salpeterwasser der Berührung mit Luft überlässt, so trübt sie sich allmälig und scheidet Flocken ab, welche sich in derselben Flüssigkeit nicht wieder auflösen (Scherer).

Wenn man das Fibrin in Kali auflöst und Essigsäure oder Phosphorsäure zu der Auflösung setzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag im Ueberschuss der Säure wieder aufgelöst ist, so erhält man eine Flüssigkeit, die durch Neutralsalze in weissen Flocken gefällt wird. Der Niederschlag erfolgt besser, wenn die Flüssigkeit zuerst erhitzt und vor dem Zusatz des Neutralsalzes wieder erkaltet war (Panum).

Die Galläpfelgerbsäure vereinigt sich mit dem Fibrin, das es aus gesättigten Lösungen ebensowohl in Säuren als in Alkalien niederschlägt; wenn man sie mit feuchtem Fibrin in Berührung bringt, so verbindet sie sich damit und bildet damit eine harte, der Fäulniss widerstehende Masse.

Die Auflösung des Fibrins in Kali wird durch Quecksilberchlorid, schwefelsaures Kupfer und essigsaures Blei gefällt [2]).

Die Auflösung des Fibrins in Essigsäure giebt mit Ferrocyankalium einen weissen Niederschlag, welcher sich anfangs wieder auflöst, bald nachher aber wieder bleibend wird; verdünnte Säuren lösen es nicht auf, die Alkalien aber, selbst das Ammoniak zersetzen es.

Ein Gemenge von Braunstein oder doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert mit dem Fibrin dieselben Oxydationsproducte wie mit dem Albumin [3]).

Nicht gekochtes Fibrin entwickelt mit Wasserstoffhyperoxyd leb-

---

1) Lehmann, Lehrb. der physiol. Chem. I. 360. — Zimmermann. Wochenschr. f. die Heilkunde v. Casper, 1843, S. 485.

2) S. S. 465.

3) Guckelberger, Ann. der Chem. u. Pharm. LXIV. 39.

haft Sauerstoff; wenn es mit Alkohol gekocht oder digerirt worden war, zeigt es diese Wirkung nicht mehr (Scherer).

§ 2415. Das *Pflanzenfibrin* (Liebig, Dumas und Cahours; *Albumin* nach Berzelius, *Zymom* nach Taddei) ist der in Alkohol unlösliche Theil des Getreideklebers.

Man erhält das Pflanzenfibrin [1]), wenn man den Getreidekleber wiederholt mit siedendem Alkohol auszieht, bis die Flüssigkeit beim Verdampfen keinen Rückstand mehr lässt. Der Alkohol bemächtigt sich des sämmtlichen Glutin und befreit den Kleber von seiner Klebrigkeit. Das so erhaltene Pflanzenfibrin erscheint als weiche, elastische, graulich weisse Masse. (In diesem Zustand enthält es noch Spuren von Stärkmehl und Samenhülsen.)

Um das Pflanzenfibrin in reinem Zustande darzustellen, verschaffen sich Dumas und Cahours zunächst Kleber auf die gewöhnliche Art (§ 2417). Hierauf behandeln sie diesen Kleber mit schwachem siedendem Alkohol, hierauf mit starkem siedendem Alkohol und nachher mit siedendem Aether. Alsdann behandeln sie das Product mit starkem Alkohol, um den Aether zu verdrängen oder auszuziehen, dann mit schwachem Alkohol und endlich mit Wasser. Nach diesen Waschungen wird die Substanz getrocknet und fein gepulvert; da sie jedoch noch nicht frei von Stärkmehl ist, so thut man wohl, sie noch mit einer Diastaseinfusion bei 70 oder 80° zu behandeln.

Man kann auch das Pflanzenfibrin dadurch erhalten, dass man Mehl mit Wasser anrührt, so dass es einen Brei bildet, und das Gemenge erhitzt, bis es sich vollkommen verflüssigt hat. Der Kleber schwimmt dann in der Flüssigkeit in Gestalt grauer, aufgequollener Flocken; man wäscht ihn und löst ihn in schwacher Kalilösung auf. Wird die Auflösung durch eine Säure neutralisirt, so liefert sie einen Niederschlag, der aus einem Niederschlag von Fibrin und Glutin besteht, welche man durch siedenden Alkohol scheidet (Liebig).

Das Pflanzenfibrin ergab bei der Analyse [2]):

---

1) Vgl. die für Pflanzenalbumin und Pflanzenleim angegebenen Quellen.

2) a, c, d, e, f aus Weizenkleber, b aus Roggenkleber, d und e mit Diastase behandelt, f wie e, zwei Tage lang mit Wasser gekocht, gewaschen und bei 140° getrocknet, g aus Roggen.

	Scherer.		Jones.	Dumas u. Cahours.				Verdeil[1].
	a	b	c	d	e	f	f	g
Kohlenstoff	54,2	54,2	53,1	53,2	53,4	53,4	53,7	„
Wasserstoff	7,3	7,5	7,0	7,0	7,0	7,1	7,1	„
Stickstoff	15,8	15,8	15,6	16,4	16,0	15,8	„	„
Schwefel	„	„	„	„	„	„	„	1,0
Sauerstoff	„	„	„	„	„	„	„	„

Das Pflanzenfibrin liefert eine Asche, welche kein lösliches Alkali enthält (Liebig).

Mit Feuchtigkeit in Berührung, verändert es sich fortwährend; es zeigt eine ähnliche Veränderung beim Keimen der Getreidearten, welche es enthalten, und erzeugt eine Art Ferment, bekannt unter dem Namen Diastase (s. § 2418ª).

§ 2416. Der *Pflanzenleim* oder das *Glutin*, zuerst von Taddei unterschieden (*Gliadin*), bildet den in Alkohol löslichen Theil des Klebers der Cerealien[2]). Vorzüglich das Weizenmehl enthält namhafte Quantitäten desselben. Man kann ihn daraus darstellen, wenn man das Mehl mit Alkohol in der Wärme einer Trockenkammer digerirt; die decanthirte und filtrirte Lösung hinterlässt hierauf bei langsamer Verdunstung das Glutin im Gemenge mit einer kleinen Menge gelblichen Harzes, wovon man es befreien kann, wenn man es einige mal mit Aether behandelt.

Wenn man das Mehl des Roggens, der Gerste oder des Buchweizens mit kochendem Alkohol behandelt, so löst der Alkohol die fetten oder harzigen Substanzen auf, aber nur Spuren von Glutin. Man erhält dasselbe ebensowenig aus dem Mehl der Linsen, Erbsen und Bohnen.

Die Trauben und viele andere Früchte scheinen gleichfalls Glutin zu enthalten; es findet sich wahrscheinlich durch die Weinsäure in Auflösung in dem Mark der Trauben.

Wenn man die alkoholische Auflösung des Glutin abdampft und

1) Verdeil, Ann. der Chem. u. Pharm. LVII. 317.

2) Taddei, Giornale di fisica, chimica e storia naturale de Brugnatelli III. 360; und im Auszug: Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger XXXIX. 514. — Berzelius, Lehrb. d. Chem. — Liebig, a. a. O. — Jones, a. a. O. — Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. 225. — Mulder, Journ. f. prakt. Chem. XXXII. 176 und Ann. der Chem. u. Pharm. LII. 419.

den Rückstand mit siedendem Wasser erschöpft, so erhält man eine gelbliche, weiche, sehr klebrige Masse, welche stets sauer reagirt.

Wasser und Aether lösen das Glutin nicht auf; siedender Alkohol löst es leicht.

Das trockne Glutin löst sich in ätzenden Alkalien und Säuren leicht.

Es ergab bei der Analyse:

	Jones.	*Mulder.*		*Boussingault* [1].			
				a	a	b	b
Kohlenstoff	54,6	54,93	54,75	53,3	52,8	54,1	53,4
Wasserstoff	7,4	7,11	6,99	7,5	7,6	7,6	7,7
Stickstoff	16,0	15,71	15,71	14,6	14,4	13,5	13,5
Schwefel	"	0,57	0,62	"	"	"	"
Sauerstoff	"	"	"	"	"	"	"

Auf glühende Kohlen geworfen, bläht sich das Glutin auf und verbrennt mit ziemlich lebhafter Flamme unter Verbreitung eines Geruches nach thierischen Substanzen.

Der Pflanzenleim unterscheidet sich vom Pflanzenfibrin durch seine Auflöslichkeit in Alkohol und durch die Leichtigkeit, womit er sich bei gewöhnlicher Temperatur in verdünntem Ammoniak löst. Wenn man die ammoniakalische Lösung zum Kochen erhitzt und tropfenweise Essigsäure zusetzt, so entsteht, selbst schon vor der Sättigung der Flüssigkeit, ein weisses, dickes Coagulum, welches die Eigenschaften des gekochten Caseïn oder des coagulirten Eiweisses darbietet.

Das Coagulum enthält noch Ammoniak, welches man durch kochendes, mit etwas Essigsäure versetztes Wasser ausziehen kann.

Wenn man Weizenkleber mit verdünntem Ammoniak zusammenreibt, so erhält man einen Rückstand von Pflanzenfibrin und eine trübe Auflösung von Glutin. Diese mit Essigsäure gekocht, liefert dasselbe weisse Coagulum.

Die Auflösung des Glutin in Alkohol oder Essigsäure wird durch Galläpfelaufguss getrübt. François schreibt dem Glutin die *Zähigkeit* der weissen Weine zu und glaubt, dass man diese Krankheit durch Zusatz einer entsprechenden Menge Gerbsäure, um das Glutin niederzuschlagen, beseitigen könne.

---

1) a bei 100° getrocknetes Glutin, b im Vacuum getrocknet.

Wenn man einen Strom Kohlensäure in eine alkoholische Glutinlösung leitet, so erhält man einen reichlichen Niederschlag. Dieser Wirkung ist vielleicht auch die Trübung zuzuschreiben, welche sich in den weissen glutinhaltigen Weinen zeigt, wenn man sie durch Schwängerung mit Kohlensäure moussirend zu machen sucht.

§ 2417. Der *Kleber* der Getreidefrüchte besteht, wie angegeben wurde, vorzüglich aus einem Gemenge von Fibrin und Pflanzenleim [1]).

Um ihn zu erhalten, mengt man 30 Gramm Mehl in einer Schale mit Hilfe eines Stabes mit 15 Gramm Wasser; knetet hierauf den Teig in der Höhle der Hand unter einem sehr kleinen Wasserstrahl, oder besser in einer halb mit Wasser gefüllten Glas- oder Porzellanschale. Man erhält den Kleber als Rückstand bei dieser Operation; Stärkmehl und die übrigen Theile des Mehls werden durch das Waschwasser fortgespült.

Der Kleber von gutem Weizen ist gleichartig, elastisch, gelblich blond, von fadem Geruch und breitet sich in Platten aus, wenn man ihn in eine Tasse legt. War das Mehl schlecht gemahlen, so ist er körnig und schwierig zusammenzukneten in der Hand; er zeigt bisweilen diese Beschaffenheit, wenn sich das Mehl in Folge zu grosser Geschwindigkeit der Mühlen beim Mahlen des Korns erhitzt hatte; solches Mehl hat einen eigenthümlichen Geruch, es riecht, wie man sich ausdrückt, nach Feuerstein.

Die Analysen, welche mit Kleber gemacht wurden, sind:

---

1) Th. v. Saussure (Biblioth. univ. de Genève 1835, Juli, S. 200) hat unter dem Namen *Mucin* eine Substanz im rohen Kleber beschrieben, welche durch mehrere Eigenschaften vom Fibrin, Albumin und Pflanzenglutin abweicht; es bleibt in Wasser in unreinem Zustand in Auflösung, wenn man frisch dargestellten Kleber aus Weizenmehl mit Alkohol kocht, die Auflösung mit ihrem gleichen Volum Wasser versetzt und im Wasserbad bis zur vollständigen Verjagung des Alkohols erhitzt. Diese wässrige Auflösung, welche ohne Wirkung auf Pflanzenfarben ist, geht schnell in Gährung und zeigt dann alkalische Reaction. Beim Abdampfen erhält man das Mucin als durchscheinende Masse, welche beim Glühen dieselben Producte wie die thierischen Substanzen liefert. Dieses Mucin löst sich in Kalilauge und zeigt dann alle Eigenschaften des Pflanzenalbumin oder -Fibrin; es bildet ungefähr 1 Proc. des trocknen Klebers, d. h. 1/2 Proc. des Weizenmehls.

	F. Marcet[1].	Boussingault[2].				Rüling.
		a	a	b	b	
Kohlenstoff	55,7	52,6	53,1	51,3	52,2	53,64
Wasserstoff	7,8	7,2	6,8	7,0	6,2	7,17
Stickstoff	14,5	15,0	15,0	18,9	18,9	,,
Schwefel	,,	,,	,,	,,	,,	1,1
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,

Schwache Kalilauge löst den Kleber leicht; wird die Auflösung durch eine Säure neutralisirt, so scheidet sie denselben wieder in der Form von voluminösen Flocken ab.

Concentrirte Essigsäure löst den Kleber leicht; die Auflösung ist trüb und schwer zu filtriren; beim Neutralisiren mit kohlensaurem Ammoniak schlägt sie den Kleber nieder. Dampft man die essigsaure Lösung ab, so scheidet sich der Kleber entweder in der Form einer Haut ab, oder als klebrige Gallerte.

Wenn man Kleber mit Wasser digerirt, welches ein oder zwei Tausendel Salzsäure enthält, so zertheilt er sich, löst sich allmälig und man erhält beim Filtriren eine klare Flüssigkeit, welche die Strahlen des polarisirten Lichtes nach links kehrt und unter der Einwirkung der Wärme und Reagentien sich genau wie Albuminlösung verhält (Bouchardat[3]).

§ 2418. Der Kleber ist der wichtigste Theil der Getreidefrucht, derjenige, welcher dem Mehl seine ausgezeichnet nährenden Eigenschaften verleiht und es zur Brodbereitung tauglich macht. Ohne Kleber könnte der Teig nicht gehen und das Brod seine leichte und poröse Beschaffenheit nicht erhalten.

Die aufmerksame Prüfung der Eigenschaften des rohen Klebers kann oft zu der Muthmassung führen, ob das Getreidemehl betrügerischer Weise mit fremden Substanzen versetzt worden sei, oder nicht. Der Kleber eines Gemenges von Weizen und Roggen zu gleichen Theilen ist sehr klebrig, schwärzlich, ohne Gleichartigkeit; er verliert seinen Zusammenhang, hängt sich zum Theil an die Finger und breitet sich weit mehr aus als der Kleber des Weizens. Der

---

1) Der Kohlenstoff nach dem alten Atomgewicht berechnet.

2) a roher Kleber; b mit Essigsäure behandelter Kleber; die Auflösung wurde filtrirt und durch kohlensaures Ammoniak gefällt.

3) Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. XIV. 962.

Kleber eines Gemenges von Weizen und Gerste ist ohne Zusammenhang, trocken, nicht klebrig, schmutzig röthlichbraun und erscheint aus gemengten und um einander gewundenen wurmförmigen Fäden gebildet.

Aus einem Gemenge von gleichen Theilen Weizen und Hafer erhält man einen schwärzlich gelben Kleber, welcher auf der Oberfläche eine Menge kleiner weisser Punkte zeigt; von einem ähnlichen Gemenge von Weizen und Mais ist der Kleber gelblich, nicht klebrig, fest und breitet sich nicht wie der Weizenkleber aus.

Zusatz des Mehls der Hülsenfrüchte nimmt dem Kleber seine Geschmeidigkeit und Elasticität und zertheilt ihn so sehr, dass er wie Stärkmehl durch ein Sieb geht.

Der Kleber eines Gemenges von gleichen Theilen Weizen und Buchweizen ist sehr gleichartig und lässt sich so leicht darstellen wie der Kleber des reinen Weizens; feucht hat er ein schwärzlich graues Ansehen; trocken hat er eine ziemlich dunkelschwarze Farbe.

Was das Verhältniss des Klebers betrifft, so ist es auch in gutem Mehl verschieden nach Klima, Beschaffenheit des Bodens, Düngung, Jahrestemperatur etc. Je reicher das Mehl an Kleber, um so besser ist es. Mehl der ersten Qualität liefert 10 bis 11 Procent trocknen Kleber; geringere Sorten geben 8—9 Procent. In feuchtem Zustand, wie man ihn durch Auswaschen des Teiges erhält, wiegt der Kleber ungefähr das Dreifache seines Gewichtes in trocknem Zustand [1]).

§ 2418ᵃ. In Gegenwart von Wasser geht der Kleber einer fortwährenden Zersetzung entgegen, und wenn man ihn mit Wasser anmacht und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, schwillt er allmälig an unter Entwicklung vieler Kohlensäure, gemengt mit nicht gekohltem Wasserstoff und Schwefelwasserstoff; zu gleicher Zeit erweicht und verflüssigt er sich vollständig; das darüber stehende Wasser wird alsdann sauer und enthält Leucin, phosphorsaures und essigsaures Ammoniak; endlich wird der Kleber immer dunkler und löst sich fast vollständig auf.

Während der verschiedenen Phasen seiner Umwandlung besitzt der Kleber die Eigenschaft wie ein Ferment zu wirken, nach Art der andern Eiweissubstanzen. Er hat ferner die Eigenschaft, bevor er

---

1) Ueber genauere Angaben vgl. m. Mehlproben im 5. Thl. der org. Chemie.

selbst in die faulige Gährung übergeht, Stärkmehl einer wesentlichen Umänderung entgegenzuführen [1]). Wenn man Weizenmehl zu mit Wasser angemachtem Stärkmehl fügt und das Gemenge einige Stunden lang einer Temperatur von 60 bis 70° aussetzt, so verliert es seine Consistenz, verflüssigt sich und wird endlich ganz süss; die Stärkmehlsubstanz hat sich dann in Dextrin und Zucker verwandelt. Dieselben Erscheinungen bemerkt man, wenn man statt Mehl einfach frisch bereiteten Kleber anwendet; das Gemenge wird dann durchsichtig und klar. Bei dieser Einwirkung entsteht ein wenig Kohlensäure; sie erfolgt übrigens auch bei vollständigem Abschluss der Luft (Saussure). Die Eiweisssubstanzen (Fibrin und Pflanzenleim), welche den Kleber bilden, werden daher zugleich auflöslich, während sie die Umwandlung der Stärkmehlsubstanz in Dextrin und Zucker herbeiführen.

Diese Umwandlung des Klebers in ein auflösliches Ferment geschieht am vollständigsten beim Keimen der Getreidesamen. Wird ein Auszug von gekeimter Gerste (dem *Malz* der Bierbrauer), kalt oder warm bereitet, von mittler Concentration, mit Stärkmehl bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur zusammengebracht, so verflüssigt sich das Stärkmehl in wenig Minuten und das Stärkmehl verwandelt sich in Zucker. Nach einigen Stunden ist die Umwandlung mehr oder weniger vollständig je nach der Quantität des angewendeten Auszugs. Wenn die Menge des Malzauszuges nicht hinreichend ist, so bleibt ein Theil des Stärkmehls unverändert oder geht nur in Dextrin über.

Payen und Persoz [2]) haben der Substanz, welcher die gekeimte Gerste die Eigenschaft verdankt, die Umwandlung des Stärkmehls zu bewirken, den Namen *Diastase* [3]) gegeben. Alle Theile der gekeimten Körner enthalten nicht dieses wirksame Princip; es fehlt namentlich in den Würzelchen und findet sich in der Nähe des Keims in grösserer Menge; es ist weder in den Wurzeln, noch in den Trieben der Kartoffel vorhanden, sondern blos in der Knolle, in der

---

1) Th. de Saussure, Ann. de Chim. et de Phys. XI. 379.

2) Payen u. Persoz, Ann. de Chim. et de Phys. LIII. 73; LVI. 337. — Bouchardat, ebd. [3] XIV. 61.

3) Vom griechischen *διάστασις*, Trennung, weil sie die Stärkmehlsubstanz von den damit gemengten unlöslichen Theilen trennt.

Nähe und um den Befestigungspunkt derselben; man fand es auch unter den Sprossen des *Aylanthus glandulosa*. Vor der Keimung enthalten die Kartoffeln und eben so wenig die Cerealien Diastase.

Die gekeimte Gerste enthält um so mehr Diastase, je regelmässiger die Keimung geschah und je mehr sich die Länge des Keims bis seiner Entwicklung der der Körner selbst nähert. (Das Malz der Bräuer enthält selten mehr als 2 — 3 Tausendel ihres Gewichts Diastase.) Um sie zu erhalten, macerirt man das gepulverte Malz bei 25 oder 30° einige Augenblicke mit Wasser, unterwirft das teigige Gemenge einer starken Pressung und filtrirt die trübe Flüssigkeit. Diese wird im Wasserbad auf 75° erwärmt; diese Temperatur coagulirt den grössten Theil des Pflanzenalbumin, welches man hierauf gleichfalls abfiltrirt; die Flüssigkeit enthält die Diastase, gemengt mit einigen andern Substanzen (Farbstoff, Zucker u. s. w.); um diese abzuscheiden, setzt man absoluten Alkohol bis zum Aufhören der Fällung zu; die Diastase, unlöslich in starkem Alkohol, setzt sich dann in Flocken ab, welche man sammelt und bei niedriger Temperatur trocknet, um die Substanz nicht zu verändern; man muss sich überhaupt hüten, sie feucht auf 90 — 100° zu erhitzen. Man erhält sie noch reiner, wenn man sie in Wasser auflöst, neuerdings mit Alkohol fällt und diese Behandlung wiederholt. Da Thierkohle die Auflösung der Diastase nicht verändert, so könnte man dieselbe zur Entfärbung benützen.

Die Diastase ist fest, weiss, nicht krystallinisch, unlöslich in absolutem Alkohol, auflöslich in Wasser und schwachem Alkohol; ihre wässrige Auflösung ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben und ohne deutlichen Geschmack; sie wird durch basisch essigsaures Blei nicht gefällt. Die Auflösung verändert sich schnell, wird sauer und verliert alsdann ihre Wirkung auf Stärkmehl. Die Diastase erleidet diese Zersetzung auch in trocknem Zustand, aber erst nach längerer Zeit; wenn man sie mit Wasser kocht, so tritt die Zersetzung augenblicklich ein.

Eine Analyse ist von der Diastase noch nicht gemacht worden; nach Payen und Persoz enthielte sie um so weniger Stickstoff, je reiner sie wäre. Es ist übrigens einleuchtend, dass sie, auf die eben angegebene Weise dargestellt, einen chemisch bestimmbaren Körper nicht bilden kann.

Wenn die Darstellung der Diastase mit Sorgfalt ausgeführt wor-

den ist, so ist ihre Wirksamkeit so gross, dass ein Gewichttheil hinreicht, zweitausend Theile Stärkmehl in Dextrin oder Zucker umzuwandeln. Man kann übrigens nach Bouchardat auch Stärkmehl in Zucker umwandeln, wenn man es mit faulem Fleisch, Bierhefe, Magensaft, thierischen Häuten u. s. w. stehen lässt; dies scheint darauf hinzudeuten, dass die Diastase keine eigenthümliche Substanz ist.

Die Diastase verändert das Albumin, den Rohrzucker, arabisches Gummi, Inulin und sehr dichte Cellulose.

Salpeter-, Schwefel-, Phosphor-, Chlorwasserstoff-, Oxal-, Wein- und Citronsäure hemmen die Einwirkung der Diastase auf Stärkmehl vollständig. Durch Ameisensäure wird die Verflüssigung nur verzögert; durch arsenige Säure wird die Wirkung anfangs verlangsamt, kommt aber bald in Gang. Cyanwasserstoffsäure scheint nur eine sehr schwache, oder vielleicht gar keine Wirkung darauf zu haben; ebenso verhält sich die Essigsäure. Die Gerbsäuren verzögern den Einfluss der Diastase. Kali, Natron und Aetzkalk unterbrechen sie ganz, Magnesia und Ammoniak schwächen sie nur; noch schwächer ist die Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks; kohlensaures Kali und Natron verzögern sie. Schwefelsaures und essigsaures Kupfer, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silber, Alaun, Eisenvitriol unterbrechen sie; basisch essigsaures Blei verzögert sie zum Theil. Organische Basen (Strychnin, Morphin, Chinin) und ihre Salze verzögern sie nur schwach. Aetherische Oele, Kreosot, Alkohol und Aether sind nicht von Einfluss (Bouchardat).

§ 2418^{b}. Eine andere Substanz, welche aus der stufenweisen Veränderung des Klebers hervorgeht, ist die *Hefe*[1]). Man nennt so eine dicke, weisse, graue oder bräunliche Substanz, welche sich bei

1) Thenard, Ann. de Chim. XLVI. 294. — Chaptal, Ann. de Chim. LXXV. 96. — Proust, ebd. LVII. 246. — Döbereiner, Journ. f. Chem. u. Phys. V. 284; XII. 220; XVII. 188; XX. 213; XLI. 457; LIV. 418; Ann. der Phys. von Gilbert LXXII. 430. — Gay-Lussac, Ann. de Chim. LXXVI. 245; LXXXVI. 175; XCV. 311. Ann. de Chim. et de Phys. XVIII. 380. — Colin, Ann. de Chim. et de Phys. XXVIII. 128; XXX. 42. — Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XLVIII. 59. — Quevenne, Journ. de Pharm. XXIV. 36, 265 u. 239; XXVII. 589. — Liebig, Agriculturchemie. — Schlossberger, Ann. der Chem. u. Pharm. LI. 193. — Mulder, Physiolog. Chemie, in's Deutsche übers. v. Kolbe S. 50. — Schmidt, Ann. der Chem. u. Pharm. LXI. 168. — Wagner, Journ. f. prakt. Chem. XLV. 241.

der Gährung des Mostes (Würze oder Traubensaft) auf Kosten des Klebers oder anderer Eiweisssubstanzen abscheidet und die Eigenschaft hat, die geistige Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten einzuleiten.

Die deutschen Brauer unterscheiden die *Oberhefe* (levûre[1])), welche bei der stürmischen Gährung der Bierwürze nach dem gewöhnlichen Verfahren an die Oberfläche emporgerissen wird, und die *Unterhefe* (lie) oder diejenige, welche sich bei dem in Bayern[2]) üblichen Verfahren ablagert. Jedoch haben Unterhefe und Oberhefe dieselbe chemische Zusammensetzung (Schlossberger).

Man kann Hefe beliebig[3]) darstellen, indem man eine Malzinfusion mit gegohrenem Mehlteig zusammen stehen lässt. Zu diesem Zweck macht man zunächst einen dicken Teig aus Mehl und kaltem Wasser und lässt ihn in einem leicht bedeckten Gefäss bei mässiger Temperatur stehen; nach Verlauf von drei Tagen entwickelt der Teig einen unangenehmen, sauren Geruch und etwas Gas; einige Zeit nachher nimmt das Gas zu und in 6—7 Tagen wird der Geruch des Gemenges deutlich weinartig; in diesem Zustand ist der Teig fähig, die geistige Gährung einzuleiten. Andererseits bereitet man eine Malzinfusion (der man etwas Hopfen zusetzt, wenn es sich darum handelt, Bier darzustellen), und wenn die Flüssigkeit auf 50—55°

1) Das französische Wort *levûre* (von lever, erheben, weil sie zum Aufgehen des Brodes dient) braucht man insbesondere für die Bierhefe, während das Wort *lie* (vom lateinischen limus, Schlamm, Satz) die Weinhefe bezeichnet. Chemisch sind beide identisch.

2) Das bayerische zeichnet sich vor andern Bieren dadurch aus, dass es sich weit leichter hält, ohne sauer zu werden. Es verdankt diese schätzbare Eigenschaft einem Gährungsverfahren, welches dasselbe von dem grössten Theil der Stickstoffsubstanzen befreit, welche ferner als Fermente auf den Alkohol oder das Dextrin zu wirken vermögen. Bei dem gewöhnlichen Verfahren, wo die Gährung stürmisch verläuft, wird die Hefe, so wie sie sich bildet, durch die Kohlensäure an die Oberfläche emporgehoben und bildet einen dicken Schaum, welcher zum Theil den Luftzutritt zu dem in der Würze gelösten Kleber verhindert; und das obergährige Bier enthält auch immer von dieser Stickstoffsubstanz. Die bayerischen Brauer verfahren anders: sie bringen die gehopfte Würze in offenen Kufen in Gährung, welche eine grosse Oberfläche haben und in einem Raume stehen, dessen Temperatur 8—10° wenig übersteigt; die Operation dauert 3—4 Wochen; die Kohlensäure entwickelt sich dann in sehr kleinen Blasen, die den Zutritt der Luft nicht hemmen, und alle Hefe setzt sich am Boden als zäher Schlamm ab.

3) Fownes, Ann. der Chem. u. Pharm. XLV. 200.

abgekühlt, setzt man sie zum gegohrenen Teig, welcher zuvor mit etwas lauem Wasser angemacht war, und lässt das Ganze an einem warmen Orte stehen. Die Gährung beginnt nach einigen Stunden, es entwickelt sich viele Kohlensäure und wenn diese Entwicklung aufgehört und die Flüssigkeit sich ausgehellt hat, findet man am Boden eine beträchtliche Menge Hefe, zu denselben Zwecken brauchbar wie die Hefe der Bierbrauer.

Uebrigens wirkt die Hefe als Ferment nur in Folge ihres eigenthümlichen Zustandes der Zersetzung und nicht kraft einer eigenthümlichen Zusammensetzung; denn alle faulenden Stickstoffsubstanzen, wie Käse, Legumin, Eiweiss, Blut, Leim etc. können zu gewisser Zeit in ähnlicher Weise wirken und die geistige Gährung des Zuckers einleiten. Wenn man Zuckerwasser (1 Th. Zucker auf 4 Th. Wasser) mit faulem Muskelfleisch oder Tischlerleim stehen lässt, so verlieren diese Substanzen allmälig ihren üblen Geruch und nach einigen Stunden tritt eine lebhafte geistige Gährung ein, während sich Hefekügelchen bilden und die Flüssigkeit einen angenehmen Geruch nach Weinmost annimmt (Schmidt).

Um die Hefe von allen fremden Substanzen zu befreien, rührt sie Schlossberger mit vielem Wasser an, lässt absetzen und seiht den Absatz durch ein feines Tuch, um gröbere Beimengungen davon abzuscheiden; die Hefe, welche leicht durch die Leinwand geht, wird dann mit Wasser rasch auf einem Filter gewaschen, mit Alkohol so lange gekocht, als die Abkochungen gefärbt sind, sodann durch Aether erschöpft. Man entfernt dadurch eine harzartige Masse, Fett und Bitterstoff. Nach dieser Behandlung wird die Hefe bei 100° getrocknet. (In diesem Zustande wirkt sie nicht mehr als Ferment.)

Sie lieferte bei der Analyse:

	Marcet [1].	*Dumas* [2].	*Mitscherlich* [3].	*Schlossberger* [4].			
				Oberhefe.		Unterhefe.	
Kohlenstoff	30,5	50,6	47,0	49,6	49,4	47,6	47,5
Wasserstoff	4,5	7,3	6,6	6,5	6,7	6,3	6,7
Stickstoff	7,6	15,0	10,0	11,8	12,4	9,8	9,8
Schwefel	,,	,,	0,6	,,	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

1) In Marcet's Analyse ist wahrscheinlich die Asche nicht abgerechnet.

2) Dumas, Essais de statique chimique, 2e Ausg.

3) Mitscherlich, Lehrb. der Chem. 4. Aufl. S. 370. Asche nicht abgezogen.

4) 2,5—3,5 Asche abgezogen.

	Wagner [1]).	
	Oberhefe.	Unterhefe.
Kohlenstoff	44,37	49,76
Wasserstoff	6,04	6,80
Stickstoff	9,20	9,17
Schwefel	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,

Die Asche, welche in veränderlicher Menge von der Hefe gelie-fert wird, enthält nach Mitscherlich [2]):

	Frisch dargestellte und ausgepresste Oberhefe.	Unterhefe.
Phosphorsäure	41,8	39,5
Kali	39,5	28,3
Phosphorsaure Bittererde (PO_5, 2 Mg O)	16,8	22,6
Phosphorsäure Kalkerde (PO_5, 2 Ca O)	2,3	9,7
Aschenprocente	7,65	7,51

Die Abweichungen bei den Resultaten der Elementaranalysen erklären sich, wenn man bedenkt, dass die Hefe auch nach der oben angegebenen Behandlung weit entfernt ist, ein gleichartiger Körper zu sein. Es geht auch aus den Versuchen von Schlossberger, sowie denen von Mulder hervor, dass sie aus zwei verschiedenen Substanzen besteht: aus einer stickstofffreien Substanz von der Zusammensetzung der Cellulose [3]), Stärkmehl und einer stickstoffhaltigen Sub-stanz von den Eigenschaften der Eiweisssubstanzen. Bei weitem früher hat Thenard beobachtet, dass die Hefe mit einer hinreichenden Menge Zucker in Gährung gebracht, sich zuletzt vollständig in ein-

1) Asche nicht abgezogen. Unterhefe lieferte 5,3 Proc.

2) Mitscherlich, Ann. der Chem. u. Pharm. LVI. 456. — R. T. Thomson (Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXII. 372) fand in der in den Bäckereien von Glasgow:

Wasser	950,4
Organische Substanz .	45,5
Phosphorsaure Alkalien	1,4
Phosphorsaure Kalkerde, Phosphorsaure Bittererde, Kohlensaure Kalkerde	2,5
Kieselsäure	0,2
	100,0.

3) Analyse von Schlossberger: Kohlenstoff 44,6, Wasserstoff 6,6.

weisse, stickstofffreie, in Wasser unlösliche Substanz (Hordeïn) von den Eigenschaften der Holzfaser um. Je nachdem die Zersetzung der Hefe mehr oder weniger vorgeschritten ist, muss sie demnach die veränderlichen Verhältnisse von stickstoffhaltiger und stickstofffreier Substanz enthalten. Man kann die Trennung beider Substanzen bewirken, wenn man die Hefe mit verdünnter Kalilauge[1]) (Schlossberger; oder mit Essigsäure, Mulder) behandelt, so dass nur die Eiweisssubstanz aufgelöst wird; man fällt dieselbe sodann durch Zusatz von Säure zur Kalilösung (oder von kohlensaurem Ammoniak zur essigsauren Auflösung) und erhält dann weisse, schwer zu waschende, hornartige, durchscheinende, nach dem Trocknen gelbliche Flocken, die sich in Essigsäure auflösen, aber durch Ferrocyankalium daraus gefällt werden. Mit concentrirter Salzsäure färben sie sich violett und bräunen sich damit beim Kochen. Bei 100° getrocknet, enthält die Eiweisssubstanz:

	Mulder.	*Schlossberger.*	Albumin (*Lieberkühn*).
Kohlenstoff	55,0	53,9	53,5
Wasserstoff	7,3	7,0	7,0
Stickstoff	14,0	16,0	15,6
Schwefel	,,	,,	1,8
Sauerstoff	,,	,,	,,

Man bemerkt, dass die Stickstoffsubstanz der Hefe nahezu die Zusammensetzung des Albumin und der andern Eiweisssubstanzen hat. Es ist kaum eine Erklärung möglich, durch welchen Process sie entsteht[2]).

Was den stickstofffreien Theil betrifft, welcher nach der Behandlung der Hefe mit Kali (oder Essigsäure) zurückbleibt, so hat sich Schlossberger überzeugt, dass derselbe sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in eine Art Zucker verwandelt, welche gährungsfähig ist, wie die Glucose, und wie diese die Kupfersalze reducirt; sie bläut Jodlösung nicht.

---

1) Concentrirte kochende Kalilösung löst zuletzt alles auf, bei Sättigung mit Säure entwickelt die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff.

2) Liebig glaubt, dass der Kleber (Diastase?), welcher in der Bierwürze gelöst ist und sich während der Gährung als unauflösliche Hefe abscheidet, sich anfangs im Zustand einer Wasserstoffverbindung befindet, ähnlich dem Indigweiss, eine Verbindung, welche wie das Indigweiss durch Oxydation unauflöslich wird.

Ist diese stickstofffreie Substanz das Product der Umwandlung des Klebers oder das Resultat einer Abänderung in der Anordnung der Moleküle eines Kohlehydrats (Zucker oder Dextrin), welches vor der Gährung in der Flüssigkeit gelöst war? Dies hat die Erfahrung noch nicht aufgeklärt; es ist indessen wahrscheinlich, dass sie unmittelbar von einem Kohlehydrat abstammt.

Die Weinhefe enthält die zwei nämlichen Substanzen[1], wie die Bierhefe, allein man findet darin ausserdem noch fremde Substanzen wie Weinstein, Farbstoff, Gerbsäure (in Verbindung mit Eiweisssubstanz).

Mehrere Gelehrte betrachten Oberhefe und Unterhefe als gewisse Arten von Pilzen, welche sich in der Bierwürze und im Weinmost durch Knospung entwickeln; ich werde weiter unten auf diese Ansicht, welche mir unzulässig erscheint, zurückkommen (s. § 212 *Erscheinungen der Gährung und Fäulniss*).

Damit die Hefe ihre Wirksamkeit behalte, ist die Gegenwart von Wasser unerlässlich; wenn man sie stark ausdrückt, so verliert sie viel von ihrer Wirksamkeit; diese verschwindet sogar völlig beim Austrocknen. Die Wirksamkeit der Hefe wird gleichfalls durch Siedehitze und durch Berührung mit allen Körpern zerstört, welche die Fäulniss hemmen, wie die Quecksilbersalze, die ätherischen Oele, die schweflige Säure, Kochsalz, Alkohol, überschüssiger Zucker etc.

Nach Wagner hemmen die meisten Mineralsäuren, selbst in sehr kleiner Menge, die Wirkung der Hefe; Phosphorsäure jedoch scheint sie zu begünstigen. Der Einfluss der organischen Säuren ist veränderlich: Buttersäure scheint die Art der Gährung zu modificiren und die Hefe in Milchsäureferment umzuwandeln; kleine Mengen Essigsäure, Weinsäure und hauptsächlich Milchsäure begünstigen die Bildung der Hefekügelchen. Die Mineralalkalien und Seifen, selbst in verdünnter Lösung, unterbrechen die Gährung; verdünnte Chininoder Strychninlösung ist ohne Wirkung. Chlorcalcium wirkt wie die Alkalien. Schwefelsaures Zink und Eisenoxydul und Quecksilberchlorid zerstören die Wirksamkeit der Hefe; schwefelsaures Kupfer,

---

1) Nach Thenard enthält die Hefe der süssen Weine nur stickstofffreie Substanz. Nach Braconnot löst sich die Hefe des rothen Weins vollkommen in den alkalischen Laugen, selbst in Kalkwasser, und die Säuren fällen sie daraus in Form einer Gallerte. Wäre diese Hefe frei von stickstofffreier Substanz?

arsenige Säure und Brechweinstein verhindern die Wirkung nicht. Schwefelsäure in kleiner Menge zerstört die Hefekugeln nicht.

In Berührung mit Wasserstoffhyperoxyd entwickelt die Bierhefe rasch Sauerstoff daraus; aus Wasserstoffhypersulfuret entwickelt sie gleichfalls Wasserstoff. Wenn sie aber zuvor mit Wasser gekocht wurde, so bringt sie diese Wirkung nicht mehr hervor (Schlossberger).

Der Berührung mit Luft ausgesetzt, absorbirt die Hefe Sauerstoff und entwickelt Kohlensäure; unter Wasser fährt sie fort, dasselbe Gas zu entwickeln und endlich übelriechende Gase; sie verwandelt sich dann in eine altem Käse ähnliche Substanz und in diesem Zustande hat sie die Eigenschaft, die geistige Gährung zu erregen, völlig verloren. Unter den Fäulnissproducten der Hefe[1]) findet man Ammoniak, Milchsäure, Buttersäure, Tyrosin und Leucin.

Wie angegeben worden, erregt die Hefe die Gährung nur vermöge einer fortschreitenden Veränderung, welche sie in Wasser und bei Berührung mit Luft erleidet. Für sich genommen, bewirkt weder der in Wasser unlösliche Theil der Hefe, noch der darin lösliche und durch langsame Zersetzung des unlöslichen Theils erzeugte lösliche Theil die Gährung. Wenn man die Bierhefe oder Weinhefe mit kaltem luftfreiem Wasser erschöpft, während man dafür sorgt, stets eine Schichte Wasser darüber zu lassen, so erhält man zuletzt einen Rückstand, der Zuckerwasser nicht mehr in Gährung versetzt; aber er ruft von neuem die Gährung hervor, wenn man ihn im Wasser mit Luft in Berührung lässt, bis er von neuem sich zu zersetzen beginnt. Ebenso wenn eine Abkochung von Hefe filtrirt und noch warm in Berührung mit Zuckerwasser in einem geschlossenen Gefässe gebracht wird, zeigt sich keine Gährung; aber wenn man die wässrige Abkochung an der Luft erkalten lässt, und nachdem man sie einige Zeit damit in Berührung gelassen, in Zuckerwasser schüttet, bleibt eine sehr lebhafte Gährung nicht aus (Colin).

Es ist eine bestimmte Menge Hefe nöthig, um eine gegebene Menge Zucker in Alkohol und Kohlensäure umzuwandeln.

In dem Maass, als sich der Zucker umwandelt, sieht man die Quantität der Hefe sich vermindern, und wenn das in der gährenden Flüssigkeit enthaltene Verhältniss von Zucker hinreichend ist, so ver-

1) Müller, Journ. f. prakt. Chem. LVII. 162, 447.

schwindet endlich der ganze stickstoffhaltige Antheil der Hefe, so dass zuletzt nur ein stickstofffreier Rückstand bleibt, der keine Gährung erregende Kraft mehr besitzt. Wenn die Hefe vorherrscht, so endigt die Gährung des Zuckers vor der vollständigen Umwandlung der Hefe, welche dann fortfährt, die Gährung in neuem Zuckerwasser hervorzurufen.

Colin hat die Hefe zuerst als eine stickstoffhaltige Substanz betrachtet, welche sich in einem Zustand der Zersetzung oder Bewegung befindet und diesen Zustand in Berührung mit Zucker, den Molekülen desselben mittheilt. Diese Theorie wurde von Liebig mit Erfolg auf alle Erscheinungen der Gährung ausgedehnt und findet sich am besten in Uebereinstimmung mit den beobachteten Thatsachen (vgl. § 2440).

§ 2419. Das Caseïn [1]) bildet den stickstoffhaltigen Bestandtheil, welcher sich in Auflösung in der Milch der Säugethiere mittelst Alkali gelöst findet. Einige Autoren nehmen auch sein Vorkommen im Blut an, namentlich im Blute der Säuglinge und der Schwangeren kurz vor der Niederkunft [2]). Der Käse besteht grösstentheils aus Caseïn, gemengt mit Fett (Butter) und den Fäulnissproducten des Caseïn (kohlensaures, essigsaures, buttersaures und baldriansaures Ammoniak u. s. w.).

Braconnot, Berzelius und einige andere Chemiker nehmen zwei Modificationen des Caseïn an: eine in Wasser auflösliche Modification und eine coagulirte, in Wasser unlösliche. Allein das auflösliche ist niemals frei von Alkali erhalten worden, und es ist selbst sehr wahrscheinlich, dass es so, wie man es in der Milch findet, nichts anderes als Kalialbuminat ist [3]). Was das unauflösliche, durch Säuren abgeschiedene Caseïn betrifft, so stellt es Zusammensetzung und Eigenschaften des Albumin in demselben Zustande dar, und die chemische Identität der beiden Substanzen ist gleichfalls sehr wahrscheinlich.

---

1) Berzelius, Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger XI. 277. — Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XXXV. 159. — Scherer, Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 1. — Rochleder, ebd. XLV. 251. — Dumas u. Cahours. Ann. de Chim. et de Phys. [3] VI. 411.

2) Natalis Guillot u. F. Leblanc, Compt. rend. de l'Acad. XXXI. 383. — Panum, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXVII. 237; und Journ. de Pharm. [3] XXIII. 238. — Moleschott, Journ. f. prakt. Chem. LX. 237.

3) Vgl. S. 476.

Da diese Identität noch nicht entschieden angenommen ist, so wollen wir die Hauptpunkte betrachten, welche auf die Geschichte beider Caseïne Bezug haben.

Das auflösliche Caseïn kann man auf folgende Weise darstellen: Man dampft bei gelinder Wärme frische, abgerahmte Milch ab; diese Behandlung hat zur Folge, dass ein Theil des Caseïn [1]) unauflöslich wird, während ein anderer in löslichem Zustande bleibt; man erschöpft den Rückstand mit Aether, um das Fett der Milch abzuscheiden, und behandelt dann mit Wasser; dieses löst das Caseïn und Lactin; man fügt dann etwas Alkohol zur wässrigen Lösung, um den grössten Theil des Lactin zu fällen, und wäscht den Niederschlag mit schwachem Alkohol. Die so erhaltene Flüssigkeit ist eine Lösung von Caseïn, ist aber niemals frei von Lactin und Alkali.

Um das unlösliche Caseïn darzustellen, setzt man verdünnte Schwefelsäure zu frischer Milch und erhitzt das Gemenge. Das Caseïn wird so als zusammenhängende Masse gefällt, welche man wiederholt mit reinem Wasser knetet; man behandelt es daher kalt mit concentrirter Sodalösung, bis es vollkommen gelöst ist. Man erhält eine trübe Flüssigkeit, welche man sich selbst bei einer Temperatur von 20° überlässt, damit die Butter, welche darin suspendirt ist, sich an der Oberfläche sammelt. Es ist vortheilhaft, weite, flache Gefässe anzuwenden, um die Vereinigung der Buttertheile zu erleichtern. Man nimmt den grösseren Theil der darüber schwimmenden Schichte weg und zieht mit einem Heber die darunter befindliche Flüssigkeit ab. Das Caseïn wird sodann von neuem durch schwache Schwefelsäure gefällt und mit häufig erneuertem Wasser geknetet. Nach dieser Behandlung löst sich das Product noch in sehr bemerkbarer Menge in Wasser; wird die Auflösung abgedampft, so bildet sie an der Oberfläche eine Haut, welche sich bei ihrer Entfernung immer wieder erzeugt. Wenn man zu der Auflösung vorsichtig eine schwache Sodaauflösung fügt, so fällt man fast das ganze Caseïn daraus, welches man dann mit Wasser waschen kann, bis es von sämmtlicher fremder Substanz frei wird. Indem das Caseïn die letzten Spuren von Säure verliert, verliert es zugleich auch die Eigenschaft, sich in Wasser aufzulösen; um die Reinigung zu vollenden, bleibt nur noch übrig, es mit Alkohol und Aether zu erschöpfen, die ihm

1) Das Kalialbuminat wird unter denselben Umständen unlöslich.

die letzten Theile des Fettes entziehen, welche es zurückhalten konnte (Rochleder).

Man kann auch ganz einfach abgerahmte Milch bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur erhitzen, die Flüssigkeit mittelst einiger Tropfen Essigsäure coaguliren, das Coagulum mit Wasser bis zur vollkommenen Erschöpfung waschen, es mit Alkohol und Aether behandeln und neuen Digestionen mit Aether unterwerfen, nachdem man es getrocknet und gepulvert hat (Dumas und Cahours). Endlich besteht ein gleichfalls vortheilhaftes Verfahren darin, die Milch durch Salzsäure zu coaguliren und das Coagulum zuerst mit reinem Wasser, dann mit Wasser, dem 2—3 Procente Salzsäure zugesetzt sind, dann von neuem mit reinem Wasser zu waschen. Man erhält dadurch eine Gallerte, welche sich bei einer Temperatur von 40° vollständig in vielem Wasser auflöst. Man filtrirt, setzt ein wenig kohlensaures Ammoniak zu, wäscht den Niederschlag wohl aus und erschöpft ihn durch Alkohol und Aether (Bopp[1])).

Welche Säure man auch zur Abscheidung des Caseïn anwendet, wenn es der angegebenen Behandlung unterworfen wird, so hält es keine Spur von Säure zurück und zeigt stets dieselbe Zusammensetzung.

Man erhält kein auflösliches Caseïn durch Fällung der Milch durch basisch essigsaures Blei und Zersetzung des Niederschlags durch Kohlensäure (Heintz[2])).

§ 2420. Das auflösliche Caseïn, auf die angegebene Weise dargestellt, bildet nach dem Abdampfen eine amorphe Masse von bernsteingelber Farbe, ohne Geruch und von fadem Geschmack. Es löst sich in Wasser nicht mehr auf vollständige Weise; die Auflösung coagulirt nicht beim Erhitzen, aber beim Abdampfen überzieht sie sich mit einer Haut, die beim Abnehmen immer wieder von neuem entsteht.

Der Alkohol coagulirt die Auflösung des Caseïn, aber zugleich geht ein Theil desselben in Auflösung; siedender Alkohol löst mehr davon. Wenn der Alkohol absolut ist, macht er das coagulirte Caseïn in Wasser vollkommen unlöslich.

Die Säuren coaguliren die Auflösung des Caseïn; das Coagulum röthet, nachdem es gut gewaschen worden ist, Lackmus, ohne jedoch

1) Bopp, Ann. der Chem. u. Pharm. LXIX. 16.

2) Heintz, Lehrb. d. Zoochemie S. 691.

dem Wasser diese Reaction mitzutheilen, welches man damit schüttelt und kocht.

In feuchtem Zustande sich selbst überlassen, geht das Caseïn leicht in Fäulniss über, indem es Schwefelwasserstoffammonium, kohlensaures Ammoniak, eine indifferente ölartige Substanz von unangenehmem Geruch, Baldriansäure und Buttersäure bildet; zugleich löst sich das unveränderte Caseïn in freiem Ammoniak (Iljenko [1])). Nach Bopp entsteht auch unter diesen Umständen eine krystallinische Substanz von sehr starkem Geruch (welche nach Zusatz von Kalkhydrat aus der Masse ausgezogen werden kann), eine ölige Säure und ein in Salzsäure mit violetter Farbe löslicher Körper, welcher dadurch in Tyrosoin übergeht. — Beim Faulen unter Luftabschluss liefert das feuchte Caseïn Essig-, Butter-, Baldrian- und Caprinsäure, sowie Ammoniak (Brendecke [2])).

Nach Blondeau verwandelt sich das Caseïn bei der Käsefabrikation von Roquefort [3]) zum Theil in ein butterähnliches Fett. Doch scheint mir die Thatsache nicht erwiesen.

§ 2421. Das coagulirte Caseïn wurde von mehreren Chemikern, namentlich Mulder, Scherer, Dumas und Cahours etc. analysirt.

Ihre Resultate waren nach Abzug der Asche folgende:

	Mulder [4]).	*Scherer.* Durch Alkohol.	Durch Sauerwerden der Milch.	Durch Essigsäure.
Kohlenstoff	54,2	53,7	54,0	53,8
Wasserstoff	7,2	7,2	7,2	7,4
Stickstoff	15,8	15,6	15,7	15,7
Schwefel	0,4	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,

1) Iljenko, Ann. der Chem. u. Pharm. LXIII. 264.

2) Brendecke, Arch. der Pharm. [2] LXX. 26.

3) Blondeau, Compt. rend. de l'Acad. XXV. 360. — Als ich diesen Käse untersuchte, sagt Blondeau, konnte ich, bevor er in die Keller kam, leicht erkennen, dass er eine geringe Menge Fett enthalte. Durch Ausziehen mit Alkohol und Aether vermochte ich höchstens $^1/_{200}$ seines Gewichtes Fett auszuziehen. Nach einer Lagerung von zwei Monaten in den Kellern war das Caseïn fast völlig in eine Fettsubstanz verwandelt, welche die grösste Aehnlichkeit mit Butter hatte und die ich von der nicht umgewandelten Masse durch einfaches Kochen mit Wasser trennen konnte. Dieses Fett, von mildem und angenehmem Geschmack, schmilzt bei 40°, kommt bei 80° in's Kochen und zersetzt sich gegen 150°. Es verseift sich leicht.

4) Mulder, Journ. f. prakt. Chem. XVII. 333.

	Rochleder.			
	Durch Schwefelsäure.	Durch Essigsäure.	*Walther* [1]).	*Verdeil* [2]).
Kohlenstoff	53,8	53,7	,,	,,
Wasserstoff	7,1	7,2	,,	,,
Stickstoff	,,	,,	,,	,,
Schwefel	,,	,,	1,0	0,9
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,

	Dumas u. Cahours [3]).					
	Kuhmilch durch Essigsäure.	Ziegenmilch durch Essigsäure.	Eselmilch durch Essigsäure.	Schafmilch durch Essigsäure.	Frauenmilch durch Essigsäure.	Aus Kät durch schwach. koch. Alkali.
Kohlenstoff	53,5	53,6	53,7	53,5	53,5	53,8
Wasserstoff	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1
Stickstoff	15,8	15,8	16,0	15,8	15,8	15,9
Schwefel	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Rüling [4]).	
Kohlenstoff	53,4	53,7
Wasserstoff	7,2	7,1
Stickstoff	0,9	1,0
Schwefel	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,

Man sieht, dass diese Zahlen ziemlich dieselben sind, wie die, welche dieselben Experimentatoren bei der Analyse des Albumin erhielten.

Einige Chemiker sind zu der Annahme geführt worden, dass das Caseïn, wie man es aus der Milch erhält, ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern sei, allein ihre Beobachtungen scheinen mir nicht beweisend [5]) zu sein.

Nicht durch Säure behandelt, liefert das (auflösliche) Caseïn stets alkalische und phosphorsauren Kalk enthaltende Asche; wenn

1) Walther, Ann. der Chem. u. Pharm. LVIII. 315.

2) Verdeil, ebd. LVII. 317.

3) Die Asche schwankte zwischen 1,0 u. 5,4 Proc. Die Substanz war bei 140° getrocknet.

4) Rüling, Ann. der Chem. u. Pharm. LVIII. 308.

5) Man vergl. hierüber: Mulder, Jahresber. v. Berzelius XXVI. 910. — Schlossberger, Ann. der Chem. u. Pharm. LVIII. 92. — Bopp, ebd. LXIX. 16. — Lebonte u. de Goumoens, Compt. rend. de l'Acad. XXXVI. 834.

man es durch eine Säure fällt, so bemächtigt sich diese des Alkali und des grössten Theils des phosphorsauren Kalks; auch das durch Säure coagulirte Caseïn liefert weit weniger Asche (1—5 Proc.) als durch Alkohol coagulirtes (8—10 Proc.) und die Asche ist nicht alkalisch (Scherer).

§ 2422. Bei der trocknen Destillation liefert das Caseïn dieselben Producte wie Albumin und Fibrin.

Aetzkali löst das coagulirte Caseïn leicht beim Kochen auf, die Auflösung enthält viel Schwefel (§ 2431). Wenn man das Caseïn mit Aetzkali schmilzt, so entwickelt es zuerst Ammoniak, dann Wasserstoffgas; die Masse ist anfangs dunkelbraun, wird aber allmälig gelb; es löst sich vollkommen in Wasser und enthält dann Tyrosin, Leucin, baldriansaures, (zuweilen) auch buttersaures und oxalsaures Kali, sowie das Kalisalz einer flüchtigen Säure von einem Geruch wie Excremente (Liebig [1])).

Wenn man Caseïn bis zur Sättigung in sehr schwacher alkalischer Lösung auflöst, so kann man die Reaction desselben auf Lackmus gänzlich zum Verschwinden bringen. Die Auflösung wird durch alle Säuren (mit Ausnahme der Kohlensäure) gefällt. Die kohlensauren Alkalien lösen auch das Caseïn in grosser Quantität; dasselbe thut phosphorsaures Natron, dessen alkalische Reaction gleichfalls durch Sättigung mit Caseïn verschwindet. Endlich auch die Auflösungen des Kochsalzes, des Chlorammoniums, des salpetersauren Kali's etc. lösen das Caseïn mit derselben Leichtigkeit. Diese Auflösungen coaguliren beim Erhitzen nicht, bedecken sich aber allmälig bei Zutritt der Luft mit einer Haut, die weder in Säuren, noch Alkalien auflöslich ist. Es ist jene Haut, welche auf der Oberfläche der Milch entsteht, wenn man diese erhitzt [2]).

Alle Erd- und Metallsalze fällen die Auflösungen des Caseïn. Chlorcalcium, schwefelsaurer Kalk, essigsaurer Kalk, schwefelsaure Bittererde fällen sie nur in der Wärme. Man erhält gleichfalls in Wasser unlösliche Verbindungen, welche an der Luft stark erhärten, wenn man das Caseïn mit kohlensaurem Kalk oder Baryt erhitzt. Da der Kalk mit dem Caseïn eine unlösliche und

---

1) Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. LVII. 127.

2) S. S. 469. Die Bildung dieser Haut ist nicht wohl zu erklären, denn nach Scherer scheint sie mehr Kohlenstoff zu enthalten als Caseïn (oder Albumin).

fäulnissunfähige Verbindung bildet, so hat man Nutzen davon zu erreichen gesucht, sich dieser Eigenschaft in der Malerei mit Wasserfarben zu bedienen und Gegenstände mit Kitten zu überziehen, welche zur Aufnahme von jeder Art Malerei oder Druck bestimmt sind.

Es wurde bereits erwähnt, dass alle Säuren, selbst die Essigsäure und Milchsäure, gleichfalls die Caseïnlösungen fällen; die Niederschläge lösen sich in einem Ueberschuss der Säure wieder auf; die Auflösungen bedecken sich beim Abdampfen an der Luft mit einer Haut. Die freiwillige Gerinnung der Milch beruht auf Bildung von Milchsäure, welche auf Kosten des Lactin entsteht. Die Mineralsäuren fällen das Caseïn selbst aus seinen Auflösungen in Essigsäure. Mulder nimmt an, dass sich die Schwefelsäure und die übrigen Säuren bei der Fällung des Caseïn mit demselben verbinden; da jedoch die Niederschläge beim Waschen sämmtliche Säure verlieren, so erscheint mir diese Verbindung sehr zweifelhaft.

Wenn man wohl gewaschenes, noch feuchtes Caseïn in Wasser bringt, welches ein Halbtausendel Chlorwasserstoffsäure enthält, so löst es sich vollständig, indem es nur einige Spuren von Fett zurücklässt, welches man abfiltriren kann; die filtrirte Flüssigkeit lenkt die Strahlen des polarisirten Lichtes nach links und besitzt alle Eigenschaften einer Albuminlösung (Bouchardat).

Concentrirte Salzsäure färbt das Caseïn blau oder violett und liefert damit dieselben Zersetzungsproducte wie mit Albumin.

Die Gallusgerbsäure schlägt das Caseïn aus seiner Auflösung in Alkalien nieder; die Fällung findet selbst in sehr verdünnten Auflösungen statt.

Quecksilberchlorid giebt mit dem auflöslichen Caseïn einen reichlichen weissen, in Essigsäure und Ueberschuss von Alkohol auflöslichen Niederschlag; der Niederschlag enthält kein Chlor[1]) und ist wahrscheinlich identisch mit dem Quecksilberalbuminat.

Das essigsaure Blei, besonders das basische, Alaun, salpetersaures Quecksilberoxydul und schwefelsaures Kupfer fällen gleichfalls das auflösliche Caseïn.

Die Auflösung des Caseïn in Essigsäure wird ausserdem durch Ferrocyankalium, chromsaures und jodsaures Kali gefällt.

---

1) Elsner, Poggend. Ann. XLVII. 614.

Ein Gemenge von Manganhyperoxyd oder zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert mit dem Caseïn dieselben Producte wie mit dem Eiweiss (Guckelberger).

Wenn man Chlor [1]) in eine Caseïnlösung in Ammoniak leitet, so erhält man ein dem analoges Product, welches das Albumin liefert.

Das lösliche Caseïn wird rasch coagulirt durch die Schleimhaut des vierten Magens (Labmagen) der jungen Kälber, oder vielmehr durch die auflösliche Substanz (das *Lab*), welche durch langsame Zersetzung dieser Haut entsteht. Wenn man ein Stück des Labmagens einige Zeit mit Wasser stehen lässt, und setzt dann dieser Flüssigkeit ihr 2000faches Volum frischer warmer Milch zu, so gerinnt dieselbe nach Verlauf von einer oder zwei Stunden vollständig. Diese Wirkung wird bei der Käsebereitung benutzt. Liebig erklärt sich die Erscheinung, indem er annimmt, dass die thierische Haut unter dem Zutritt des Wassers und der Luft eine Veränderung erleide und dann als Ferment bei gelinder Wärme das Lactin der Milch in Milchsäure umwandle, welche sodann das Caseïn wie alle Säuren niederschlage. Diese Erklärung scheint vollkommen begründet zu sein; denn man hat gefunden, dass die coagulirte Milch durch die Berührung mit Labmagen stets eine saure Reaction zeigt. Doch geht aus einigen Beobachtungen von Selmi [2]) und von Heintz hervor, dass man die Gerinnung der Milch auch bewirken kann, wenn man eine kleine Menge kohlensaures Natron zugesetzt hat, sodass die geronnene Flüssigkeit eine alkalische Reaction zeigt: es genügt in diesem Fall, die Digestion bei etwas höherer Temperatur vorzunehmen, zwischen 50 und 60°. Dies ist ein Moment, welches noch nicht ganz klar geworden ist.

§ 2423. Das *Legumin* oder *Pflanzencaseïn* [3]). Einhof hat zuerst im Anfange dieses Jahrhunderts die Gegenwart dieser Substanz

---

1) Mulder, Journ. f. prakt. Chem. XX. 343.

2) Selmi, Journ. de Pharm. [3] IX. 265. — Heintz, Lehrb. d. Zoochemie S. 687.

3) Einhof (1805), Neues allgem. Journ. d. Chemie v. A. Gehlen VI. 126 u. 548. — Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XXXIV. 68; XLIII. 347.

Proust, Journ. de phys. et de chim., d'hist. natur. et des arts LIV. 199. — Bucholz, Neues allg. Journ. der Chem. v. A. Gehlen VI. 617. — A. Vogel, Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger XX. 64. — Boullay, Ann. de Chim. et de Phys. VI. 40. — Pfaff, Materia medica VI. 136. — Bizio, Bibliot. italian.

in den Erbsen, Bohnen, Linsen entdeckt. Proust, A. Vogel, Boullay und verschiedene andere Chemiker haben ihre Aufmerksamkeit auf eine ähnliche Substanz (das *Amandin*) in den süssen und bittern Mandeln gerichtet und haben dieselbe als identisch betrachtet mit dem Caseïn der Thiermilch. Später hat Braconnot die Analogie erkannt, welche die Substanz der Leguminosen mit dem Caseïn dar-bietet. In neuester Zeit endlich wurde Liebig, gestützt auf zahlreiche in seinem Laboratorium ausgeführte Analysen, veranlasst, das Legumin und Thiercaseïn nach Zusammensetzung und Eigenschaften wirklich für identisch anzusehen.

Dumas und Cahours sind ihrerseits nicht ganz zu demselben Resultate gelangt; sie haben constant weniger Stickstoff und mehr Kohlenstoff im Legumin als im Caseïn gefunden und sind hiernach der Ansicht, beide Stoffe seien als zwei verschiedene Substanzen zu betrachten.

Die Frage erscheint demnach noch unentschieden. Doch, wenn man bedenkt, dass man, abgesehen von dieser Verschiedenheit in der Zusammensetzung, die übrigens von andern Experimentatoren ausdrücklich bestritten wird, keine Eigenschaft kennt, welche das Legumin vom Caseïn scharf zu unterscheiden gestattet, kann man nicht umhin, zu glauben, dass die von den französischen Chemikern untersuchte Substanz eine gewisse Menge eines fremden Körpers enthielt, welcher vielleicht von der Veränderung des Legumin unter den Umständen herrührt, unter denen es bereitet worden ist. Uebrigens ist die vollkommene Gleichheit des nach den gewöhnlichen Methoden dargestellten Legumin gleichfalls ein Moment, welches, und zwar meines Erachtens mit Recht, in Zweifel gezogen worden ist.

Nach Dumas und Cahours eignen sich die Erbsen und süssen Mandeln am besten zur Darstellung des Legumin. Die zerstossene Substanz wird zwei oder drei Stunden lang mit lauwarmem Wasser

---

No. 91; 58. — Soubeiran, Journ. de Pharm. XII. 82. — Payen u. O. Henry, Journ. de Chim. méd. II. 156. — Berzelius, Lehrb. d. Chem. — Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX. 128. — Will u. Varrentrapp, ebd. XXXIX. 291. — Scherer, XL. 40. — Jones, ebd. XL. 67. — Dumas u. Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. [3] VI. 423. — Rochleder, Ann. der Chem. u. Pharm. XLVI. 155. — Rüling, ebd. LVIII. 303. — Noad, Chemic. Gazette 1847 S. 357 u. Pharm. Centralbl. 1847 S. 862. — Norton, Sill. americ. Journ. [2] I. 22 u. Pharm. Centralbl. 1848 S. 241. — Löwenberg, Poggend. Ann. LXXVIII. 35.

digerirt. Man zerquetscht das Product in einem Mörser, sodass ein Brei entsteht, dem man ungefähr sein gleiches Gewicht kaltes Wasser zusetzt. Nach einer Stunde Maceration wirft man das Ganze auf Leinwand und presst aus. Die Flüssigkeit der Ruhe überlassen, setzt eine gewisse Menge Stärkmehl ab. Man filtrirt dieselbe und setzt allmälig mit ungefähr 8 bis 10 mal ihrem Gewichte Wasser verdünnte Essigsäure zu. In dem Augenblick, wo man die Säure zusetzt, bildet sich ein flockiger, sehr weisser Niederschlag, welcher sich leicht abfiltriren lässt, aber dessen Waschung nur äusserst langsam und nicht ohne einige Schwierigkeit ausführbar ist. (Man dürfte nicht zu viel Essigsäure zusetzen, denn der Niederschlag würde sogleich mehr oder minder vollständig wieder verschwinden, da das Legumin in einem Ueberschuss der Säure wieder vollkommen auflöslich ist.) Nachdem das Legumin durch Wasser erschöpft worden ist, wird es sodann mit Alkohol gewaschen. Nach dieser Behandlung trocknet und pulvert man es, um es mit Aether zu digeriren, welcher es von allem Fett befreit. Man trocknet es hierauf neuerdings bis 140° im Vacuum.

Die Bohnen sind nicht so vortheilhaft zur Darstellung des Legumin; denn ausser dem Stärkmehl enthalten sie eine gummiartige Substanz, welche die Operation dadurch sehr erschwert, dass sie die Filtration und die Waschungen sehr verzögert.

Rochleder findet, dass das nach dem eben beschriebenen Verfahren dargestellte Legumin nicht vollkommen rein ist. Um es zu reinigen, behandelt er es mit concentrirtem Kali, welches das Legumin leicht auflöst unter Zurücklassung von Flocken einer fremden Substanz. Man überlässt das Gemenge der Ruhe und decanthirt die überstehende Flüssigkeit, filtrirt und fällt mit Essigsäure. Der Niederschlag wird wohl gewaschen, in Ammoniak gebracht, filtrirt und abermals durch Essigsäure gefällt.

Nach Löwenberg ist die aus Erbsen oder Mandeln nach dem gewöhnlichen Verfahren ausgezogene und mit kaltem Wasser gewaschene Substanz ein Gemenge von Legumin und Albumin; nach dem Waschen mit kochendem Wasser enthält sie ein Zersetzungsproduct des Legumin, gemengt mit Albumin. Man kann nach Löwenberg das Legumin und Albumin trennen, wenn man das Gemenge derselben in Ammoniak auflöst, den Ueberschuss des Ammoniaks durch Verdunsten austreibt, Chlornatrium zusetzt, zum Sieden erhitzt, die filtrirte Flüs-

sigkeit durch Essigsäure fällt und den Niederschlag zuerst mit kaltem Wasser, dann mit kochendem Alkohol und Aether wäscht.

Löwenberg versichert, dass die Infusion der Erbsen und Nadeln ausser Legumin und Albumin noch einen dritten Körper enthalte, welchen die Essigsäure fällt und welcher unauflöslich ist in einem Ueberschuss dieser Säure; aber der Niederschlag löst sich in reinem Wasser; seine Auflösung in Ammoniak schlägt sich theilweise beim Kochen mit Kochsalz nach dem Verdampfen des überschüssigen Alkali nieder.

§ 2424. Nach Dumas und Cahours zeigt das Legumin folgende Eigenschaften: Gefällt durch schwache Essigsäure aus einer sehr concentrirten Auflösungen, zeigt es immer ein perlmutterglänzendes, schillerndes Aussehen; aus schwacher Auflösung setzt es sich in Flocken ab. Es ist unauflöslich in kaltem Alkohol und in Aether. Siedendes Wasser löst es eben so wenig. Schwacher siedender Alkohol löst es nicht auf. Kaltes Wasser dagegen löst grosse Mengen davon; erhitzt man die Flüssigkeit nahe zum Sieden, so gerinnt sie und lässt zusammenhängende Flocken fallen, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Albumin haben.

Nach Liebig coagulirt die Auflösung des Legumin beim Sieden nicht; aber, wenn man sie abdampft, so überzieht sie sich, wie die Milch, mit einer Haut, welche sich erneuert, so oft man sie wegnimmt.

Die Widersprüche, welche zwischen den Angaben von Dumas und Cahours und denen von Liebig bestehen, rühren vielleicht daher, dass sich letztere auf den wässrigen Auszug des unmittelbar aus den Leguminosen erhaltenen Legumin beziehen, während die Resultate der französischen Chemiker mit Legumin erhalten wurden, welches aus dem wässrigen Auszug durch Säure gefällt und wieder aufgelöst worden war. Es ist wirklich wahrscheinlich, dass das Legumin in dem Auszug der Leguminosen an eine Basis gebunden ist und diese Verbindung in der Hitze nicht gerinnt.

Beizufügen ist, dass nach Löwenberg das nach seiner Methode gereinigte Legumin in kaltem Wasser unauflöslich wäre; mit Wasser gekocht, gebe es einen kohlenstoffreicheren Körper, löslich in Wasser und unlöslich in Essigsäure, so wie einen kohlenstoffärmeren, unlöslich in Wasser.

Der frisch bereitete wässrige Auszug der Leguminosen ist vollkommen indifferent gegen Pflanzenfarben; das Legumin, welches durch Säure daraus gefällt wird, röthet stets Lackmus, selbst nach fortgesetztem Waschen mit Wasser und Alkohol. (Nach Braconnot bestünden die Niederschläge aus einer Verbindung von Legumin und Säure, was mir aber sehr fraglich scheint.)

Wenn man die Auflösung des Legumin, wie man sie aus den Leguminosen erhält, sich selbst überlässt, so gerinnt sie innerhalb 24 Stunden bei einer Temperatur von 15 bis 20°, unter Bildung eines gallertigen, käseähnlichen Niederschlags; die überstehende Flüssigkeit ist gelblich und deutlich sauer. Zugleich bemerkt man eine schwache Entwicklung von Gas. Die Säure, welche unter diesen Umständen entsteht, giebt mit Zinkoxyd die charakteristischen Krystalle des milchsauren Zinks (Liebig).

§ 2425. Die Zusammensetzung des Legumin, nach Abzug der Asche ist:

	Dumas u. Cahours.							
	aus:							
	Erbsen.	Linsen.	Bohnen.	süssen Mandeln.	Pflaumenkernen.	Aprikosenkernen.	weissem Senf.	Haselnüssen.
Kohlenstoff	50,53	50,46	50,69	50,93	50,93	50,72	50,83	50,73
Wasserstoff	6,91	6,65	6,81	6,70	6,73	5,65	6,72	6,95
Stickstoff	18,15	18,19	17,58	18,77	18,64	18,78	18,58	18,76
Schwefel u. Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Varrentrapp u. Will.	*Scherer.*
	Aus.Leguminosen.	Aus Leguminosen.
Kohlenstoff	50,7	53,7
Wasserstoff	7,8	7,2
Stickstoff	14,5	15,7
Schwefel u. Sauerstoff	,,	,,

	Jones.	*Rochleder.*		*Rochleder*[1].		
	Aus Bohnen.	Aus Bohnen.		Aus Bohnen.		
Kohlenstoff	54,3	50,8	52,6	54,0	54,3	53,9
Wasserstoff . . .	7,6	6,5	7,0	7,5	7,4	7,3
Stickstoff	15,9	14,0	14,8	14,7	14,6	15,0
Schwefel u. Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,

1) Bei diesen Analysen wurde das Legumin zuvor dem angegebenen Verfahren von Rochleder unterworfen (S. 525); es enthielt 7,1 Proc. Asche.

	Rüling [1])					*Löwenberg* [2])	
	Erbsen.			Bohnen.		Erbsen.	Süss Mandeln
		a	a		a		
Kohlenstoff	50,60	50,68	50,51	50,69	51,14	53,9	51,1
Wasserstoff	7,29	6,74	6,93	7,29	7,04	7,2	7,1
Stickstoff	,,	16,50	16,58	,,	,,	,,	,,
Schwefel	0,50	0,48	0,56	0,56	0,45	0,3	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Noad [3]).				*Norton* [4]).		
	Erbsen bei 100°.	Erbsen bei 150°.	Bohnen bei 100°.	Bohnen bei 150°.	Süsse Mandeln bei 130°.	Erbsen.	Hafer (Aven[illegible]
Kohlenstoff	52,76	54,40	53,57	55,05	50,50	50,72	52,3[illegible]
Wasserstoff	7,88	7,53	7,79	7,59	6,56	6,56	6,5[illegible]
Stickstoff	15,94	,,	15,26	,,	17,33	15,77	14,7[illegible]
Schwefel	,,	,,	,,	,,	0,32	0,77	1,0[illegible]
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

Wenn man die Auflösung des Legumin eintrocknet und ver-brennt, so liefert sie eine vollkommen weisse Asche von alkalisch[er] Reaction; sie enthält viel Kali, welches zum Theil mit Phospho[r]-säure in Verbindung ist; der unlösliche Theil der Asche besteht a[us] phosphorsaurer Kalk- und Bittererde, sowie etwas phosphorsaur[em] Eisen (Liebig).

§ 2426. Bei der trocknen Destillation bläht sich das Legu[min] auf und liefert eine gelbliche Flüssigkeit, welche kohlensaures u[nd] essigsaures Ammoniak nebst Schwefelammonium enthält, währe[nd] in der Retorte eine glänzende Kohle zurückbleibt (Braconnot).

---

1) Die Substanz der mit a bezeichneten Analysen wurde wieder in Amm[oniak] aufgelöst, durch Essigsäure gefällt und mit kochendem Alkohol und Aether gefällt.

2) Nach Löwenberg's Verfahren (S. 525) gereinigte Substanz.

3) Noad giebt den Grad nicht an, wobei er die Substanz für die Bestimmung des Stickstoffs trocknete.

4) Norton nimmt Phosphor im Legumin an; seine Bestimmungen (nach Ber-thier's Verfahren) ergaben ihm:

	Legumin aus		
	süssen Mandeln.	Erbsen.	Hafer.
Phosphor	1,05	2,31	0,81.

Dieser Phosphor rührte offenbar von einer gewissen Menge Phosphat her, wenn die organische Substanz noch verunreinigt war.

Sämmtliche Säuren coaguliren das Legumin, lösen es aber im Ueberschuss wieder auf.

Concentrirte Essigsäure mit der perlmutterglänzenden Ablagerung des Legumin in Berührung gebracht, wird davon absorbirt und macht, dass sie anschwillt und halbdurchsichtig wird; das Product, welches dadurch entsteht, löst sich vollständig in kochendem Wasser. Beim Abdampfen erhält man eine Masse von gummiartigem Aussehen, die sich wieder in Wasser auflösen lässt und die Zusammensetzung des Legumin hat.

Wenn man schwache Essigsäure zu Leguminlösung setzt, so wird sie sogleich gefällt. Ueberschuss von Säure löst den Niederschlag wieder auf und die Flüssigkeit hellt sich auf einmal aus, ohne dass das Legumin das gallertige Aussehen angenommen hätte, wovon eben die Rede war. Sättigt man die freie Säure mit Ammoniak, so schlägt sich das Legumin von Neuem nieder. Ein Ueberschuss von Ammoniak löst sie seinerseits gleichfalls (Dumas u. Cahours).

Nach Liebig wäre das Legumin in schwacher Essigsäure auflöslich. Löwenberg hat das in Wasser unlösliche, nach seinem Verfahren gereinigte Legumin in Wasser unlöslich gefunden.

Schwache Salzsäure schlägt das Legumin nieder, wie die Essigsäure; concentrirte löst es auf und die Lösung nimmt alsbald jene blauviolette Färbung an, welche die Eiweisssubstanzen charakterisirt.

Verdünnte Schwefelsäure fällt das Legumin. Wenn man trocknes Legumin mit concentrirter Schwefelsäure zusammenreibt, so löst es sich langsam auf und färbt sich braun, ohne Leimzucker zu bilden (Dumas u. Cahours). Beim Kochen des Legumin mit verdünnter Säure entsteht Leucin (Braconnot).

Schwache Salpetersäure fällt das Legumin, wie die oben genannten Säuren. Concentrirte löst das trockene Legumin unter Entwicklung rother Dämpfe.

Dreibasische Phosphorsäure fällt gleichfalls die Leguminauflösung.

Die Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure und Citronsäure lösen das Legumin leicht auf.

Kali, Natron und Ammoniak lösen es gleichfalls in der Kälte. In der Wärme zersetzen es beide erstern unter Entwicklung von Ammoniak.

Wenn man die Auflösung des Legumin in überschüssigem Kali im Kochen erhält und dann verdünnte Schwefelsäure zusetzt, so entwickelt sich viel Schwefelwasserstoffgas.

Baryt und Kalk bilden mit Legumin in Wasser auflösliche Verbindungen (Braconnot); beim Kochen zersetzen sie es unter Bildung löslicher Salze und Entwicklung von Ammoniak (Dumas u. Cahours).

Die wässrige Auflösung des Legumin wird in der Kälte weder von schwefelsaurer Magnesia, noch von essigsaurem Kalk, noch von andern Kalksalzen gefällt; eine schwache Erhöhung der Temperatur aber genügt, um sogleich die Gerinnung des Gemenges zu bewirken. Dieser Bildung einer unauflöslichen Verbindung von Kalk und Legumin schreibt Braconnot das Hartwerden zu, welches bei den Hülsenfrüchten beim Kochen in hartem Wasser vorkommt, das schwefelsauren oder kohlensauren Kalk enthält.

Viele andere Erd- oder Metallsalze bewirken gleichfalls die Gerinnung des Legumin.

Wenn man eine concentrirte Auflösung von Legumin mit einigen Tropfen Lab stehen lässt, gerinnt es innerhalb 24 Stunden vollständig und schlägt sich vom Aussehen einer gummiartigen Masse nieder. Während der ersten Stunden der Berührung bleiben die Flüssigkeiten klar, was zu beweisen scheint, dass die Gerinnung nicht von der Gegenwart freier Säure im Lab herrührt (Dumas u. Cahours).

Wenn das Legumin den Anfang der Fäulniss erlitten hat, bringt es den Zucker mit Lebhaftigkeit zur Gährung (Braconnot).

Den Eiweisssubstanzen verwandte Stoffe.

§ 2427. *Hornsubstanz* oder Epidermose. — Die Epidermis, die Haare, die Seide, die Federn, Nägel, Klauen, Hufe, Horn. Schuppen etc. bestehen grösstentheils aus einer Substanz, welche weniger Kohlenstoff, aber mehr Stickstoff und Schwefel, als die Eiweisssubstanzen enthält. Das Epithelium, welches die innern Theile des Körpers bei den Thieren überzieht, ist aus einer ähnlichen Substanz gebildet.

Man erhält die Hornsubstanz in einem sehr unvollkommenen Zustande der Reinheit, wenn man die Theile, welche sie enthalten, so viel als möglich zertheilt und mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether erschöpft; dies hat zum Zweck, den grössten Theil der

Salze und anderen fremden Körper zu entfernen, aber es bürgt nicht für die Gleichartigkeit des unlöslichen Rückstandes. Es ist auch bereits bekannt, dass die hornigen Gewebe aus mehreren Schichten, aus Häuten und Kernen, nicht aus demselben Stoff bestehen, und durch die angegebenen Lösungsmittel nicht zu isoliren sind.

Mulder, Scherer, Fremy und mehrere andere Chemiker[1]) haben verschiedene Horngewebe analysirt; obgleich ihre Resultate nicht sehr übereinstimmen, kann man doch mit ziemlicher Gewissheit die Identität der chemischen Zusammensetzung ihrer Substanz daraus ableiten.

Die Resultate dieser Analysen sind:

	Scherer.								
	Epidermis der Fusssohle.	Barthaare.	Kopfhaare.	Büffelhorn.	Nägel.	Wolle.	Federkiel.	Federfahne.	Eihäutchen.
Kohlenstoff	51,0	50,0	49,9	51,3	50,4	50,0	51,7	51,8	50,0
Wasserstoff	6,8	6,7	6,6	6,7	6,8	7,0	7,2	7,1	6,6
Stickstoff	17,2	17,9	17,9	17,2	16,9	17,7	17,9	17,6	16,8
Schwefel	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	v. Laer.	*Schlossberger.*	*Mulder.*				
	Kopfhaare.	Ochsenhorn.	Weisse Kuhhaare.	Kuhklauen.	Pferdhufe.	Kuhhorn.	Nägel.
Kohlenstoff	49,9	51,6	50,5	50,4	50,4	50,0	50,3
Wasserstoff	6,4	6,8	6,8	6,8	7,0	6,8	6,9
Stickstoff	17,1	16,6	16,8	16,8	16,7	16,5	17,3
Schwefel	,,	5,0	5,4	3,4	3,0	3,4	3,2
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Kemp.	*Fremy.*		
	Zellgewebe der Gallenblase.	Rennthierklauen.	Wallfischbarten.	Schildkrotschalen.
Kohlenstoff	51,9	49,3	50,8	53,6
Wasserstoff	8,0	6,2	7,4	7,3
Stickstoff	14,8	17,4	16,5	16,4
Schwefel	,,	,,	,,	2,0
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,

1) Scherer, Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 55. — Kemp, ebd. XLIII. 115. — v. Laer, ebd. XLV. 156 u. 167. — Gorup-Besanez, ebd. LXI. 49. — Hinterberger, ebd. LXXI. 70. — Mulder, Chem. Untersuch., übers. von Völcker, No. 2, S. 270. — Fremy, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XLVIII. 47.

Die vorstehenden Analysen beweisen hauptsächlich, dass die Hornsubstanz weit mehr Schwefel enthält als die Eiweisssubstanzen, sie liefert stets Asche, deren Menge auf ungefähr 1 Proc. steigt.

Die Hornsubstanz schmilzt in der Hitze und brennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches.

Wenn man sie der Wirkung des siedenden Wassers aussetzt im Papin'schen Topf, so schmilzt sie allmälig und liefert ein Extract welches beim Erkalten nicht gelatinirt.

Ammoniak wirkt selbst in der Wärme kaum darauf ein. Aetzkali löst es leicht unter Entwicklung von Ammoniak, besonders in der Wärme; die Auflösung ist gelb und liefert mit allen Säuren einen weissen Niederschlag, sowie eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas (§ 2431). Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt die Hornsubstanz Wasserstoff und bildet Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure, Leucin, Tyrosin etc.

Concentrirte Schwefelsäure schwellt die Hornsubstanz und löst sie in der Wärme grösstentheils. Die Auflösung mit Wasser verdünnt trübt sich durch Neutralisation mit Alkali so wie auf Zusatz von Kaliumeisencyanür. Durch fortgesetztes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Tyrosin, Leucin, Ammoniak etc.

Salpetersäure färbt die Hornsubstanz, namentlich beim Erwärmen und löst sie endlich auf; die gelbe Auflösung färbt sich auf Zusatz von Ammoniak dunkler und nimmt eine mehr orangerothe Nüance an. Nach van Laer entsteht zuerst Xanthoproteïnsäure (§ 2431), dann Zuckersäure und endlich Oxalsäure.

Rauchende Salzsäure liefert mit der Hornsubstanz dieselbe blaue oder violette Färbung wie mit den Eiweisssubstanzen; die Auflösung erfolgt beim Kochen allmälig. Nach van Laer lösen sich die Haare in concentrirter Salzsäure nach einigen Wochen auch in der Kälte zuletzt auf.

Essigsäure löst die Hornsubstanz nicht auf, sie schwellt sie blos an.

Wenn man Chlor in warmes Wasser leitet, welches Hornsubstanz (aus Haaren) in Suspension hält, so erleidet dieselbe keine Veränderung im Aussehen; aber nach dem Trocknen fühlt sie sich rauh an und löst sich vollständig in Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff.

Quecksilberchlorid färbt die Hornsubstanz auch in der Wärme nicht. Das salpetersaure Silber färbt sie schwarz oder purpurroth, salpetersaures Quecksilberoxydul grau, Platinchlorid gelb. Wenn man das Horn mit einem Brei von Kalk und Mennige bestreicht, so bräunt oder schwärzt es sich ebenfalls durch Bildung von Schwefelblei.

§ 2427ᵃ. An die Hornsubstanz reiht sich auch die, welche Mulder *Fibroïn* nennt und die nach ihm die Seidenfaser und die Herbstfaden enthalten.

Man erhält das Fibroïn durch auf einander folgendes Ausziehen mit Wasser, Alkohol, Aether und kochender Essigsäure; diese Lösungsmittel nehmen Albumin, eine klebrige Materie, ein Fett und einen Farbstoff. Die so behandelte Seide ist sehr weiss, sehr weich anzufühlen und ohne Glanz. Sie enthält nach Abzug der Asche:

	Mulder [1].
Kohlenstoff	48,53
Wasserstoff	6.50
Stickstoff	17,35
Schwefel	?
Sauerstoff	,,

Die Asche enthält in ziemlich beträchtlicher Menge Kalk- und Bittererde, Eisen- und Manganoxyd, Natron, Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure.

Beim Verbrennen verbreitet das Fibroïn den Geruch nach verbranntem Horn. Bei der trocknen Destillation liefert es kohlensaures Ammoniak, Brandöl und einen reichlichen Rückstand von Kohle.

In der Kälte wirkt verdünntes Kali nicht auf das Fibroïn, aber beim Kochen findet die Auflösung statt. Concentrirte Kalilösung löst es auf; die Auflösung wird durch Säuren gefällt und selbst durch reines Wasser. Festes Kalihydrat verwandelt es in oxalsaures Salz.

Ammoniak und kohlensaure Alkalien lösen das Fibroïn nicht auf.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte auf unter Bildung einer dicken Flüssigkeit; mit Wasser verdünnt liefert sie eine Auflösung, welche durch Galläpfelinfusion gefällt wird, sowie durch Aetzkali; aber der durch Kali erzeugte Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels.

---

1) Mulder, Poggend. Ann. XXXVII. 294; XL. 266. Journ. f. prakt. Chem. X. 480.

Concentrirte Salzsäure löst das Fibroïn auf; die Auflösung bräunt sich in der Wärme. Das trockne Fibroïn absorbirt 7,4 Proc. Salzsäuregas.

Concentrirte Salpetersäure löst es gleichfalls; in der Wärme entsteht Oxalsäure. Phosphorsäure löst es gleichfalls.

§ 2427[b]. Die organische Substanz der *Seeschwämme*[1]) zeigt dieselben Charaktere wie das Fibroïn der Seide. Durch verdünnte Salzsäure, Alkohol und Aether erschöpft, enthält es bei 100°:

	Crookewit.		*Posselt.*
Kohlenstoff .	46,51		48,50
Wasserstoff	6,31		6,29
Stickstoff .	16,15		16,15
Schwefel .	0,50	Asche	3,59
Phosphor	1,90		,,
Jod . .	1,08		,,
Sauerstoff	,,		,,

Mulder betrachtet die Schwammsubstanz als eine Verbindung von Fibroïn mit Schwefel, Phosphor und Jod. Aber diese Elemente (mit Ausnahme des Schwefels) bilden keine wesentlichen Bestandtheile der organischen Substanz.

Die Schwämme liefern durchschnittlich 3½ Proc. Asche aus Kieselsäure, schwefelsaurem, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, sowie Jodkalium.

Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, verlieren sie ihre Elasticität; doch bilden sie keine in Wasser lösliche Verbindungen. Salpetersäure löst sie theilweise; der unlösliche Theil ist eine weiche, klebrige, in Wasser unlösliche Substanz, welche sich vollständig in Ammoniak löst mit gelber Farbe, so wie in Kali mit rother Farbe.

Mit Salzsäure gekocht, lösen sich die Schwämme mit brauner Farbe auf.

In Ammoniak erleiden sie keine Veränderung; in Barytwasser dagegen lösen sie sich beim Sieden auf. Die alkalische Auflösung mit Essigsäure neutralisirt, liefert einen gallertigen Niederschlag, welcher durch überschüssige Säure verschwindet; zugleich entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas.

1) Crookewit, Scheik. Onderzoek. II. 1; Ann. der Chem. u. Pharm. XLVIII. 43. — Posselt, Ann. der Chem. u. Pharm. XLV. 192.

§ 2427°. Die meisten Häute, welche das Innere der Canäle und Behälter auskleiden, worin die Flüssigkeiten des thierischen Organismus enthalten sind, scheiden eine eigenthümliche Substanz von schleimiger oder gallertiger Consistenz ab, welche im Allgemeinen mit dem Namen *Schleim, mucus*, bezeichnet wird.

In trocknem Zustande ist diese Substanz weiss, fest, hart und zerreiblich, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich unter Entwicklung von viel kohlensaurem Ammoniak. In Wasser schwillt sie an, ohne sich merklich zu lösen, und liefert eine weiche, klebrige, halbflüssige Masse; in diesem Zustande fault sie leicht.

Die Substanzen, welche man als Schleim betrachtet hat, zeigen nicht alle denselben chemischen Charakter.

Der Schleim der Nase löst sich leicht in Säuren.

Der Schleim der Gallenblase scheidet sich als Gallerte ab, wenn man frische Galle mit Alkohol versetzt. Er bleibt nach dem Waschen mit schwachem Alkohol und mit Aether in reinem Zustande zurück. In feuchtem Zustand ist er grünlich; trocken von dunkler Farbe; er schwillt in Wasser wieder an und bildet eine Gallerte; durch Behandlung mit Alkohol verliert er diese Eigenschaft; er ist unlöslich in Säuren, löst sich in Alkalien und wird durch Neutralisation mit Säure gefällt. Er löst sich in Wasser, wenn man ihn in einer geschlossenen Röhre auf 210° erhitzt (Kemp[1]). Er enthält nach Abzug von 10 Proc. Asche:

	Kemp.	
Kohlenstoff	51,9	51,8
Wasserstoff	8,0	7,6
Stickstoff	14,3	14,5
Schwefel	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,

Nach Kemp ist die Pikrinsäure eines der besten Reagentien, die Gegenwart des Schleims in einer Flüssigkeit (sofern dieselbe nicht zu gleicher Zeit Albumin enthält) zu constatiren, indem er davon hellgelb gefällt wird.

Wenn man Gallenschleim lange Zeit mit Wasser kocht, die Auflösung zur Trockne abdampft und den Rückstand in Alkohol aufnimmt,

1) Kemp, Ann. der Chem. u. Pharm. XLIII. 11. — Scherer, ebd. LVII. 196.

so bleibt ein Körper übrig, welcher anschwillt und sich endlich vollständig auflöst. Die Auflösung wird durch Chlor und Säuren, sowie durch Kalkwasser und viele Metallsalze gefällt (L. Gmelin).

Scherer hat einen Schleim beschrieben, welchen er aus einer dicken Flüssigkeit erhielt, die sich in einer Art Sack fand, welcher sich zwischen Schlund- und Luftröhre gebildet hatte. Dieser Schleim war auflöslich in Wasser und die Auflösung wurde durch Alkohol, Essigsäure und Mineralsäuren gefällt, während sie durch Galläpfeltinctur, Quecksilberchlorid und Kaliumeisencyanür nicht gefällt wurde. Dieser Schleim enthielt, nach Abzug von 4,1 Proc. (alkalischer, mit Säuren stark aufbrausender und viel phosphorsaure Kalkerde enthaltender) Asche:

Kohlenstoff	52,41	52,01
Wasserstoff	6,97	6,93
Stickstoff	12,82	12,83
Sauerstoff	,,	,,

Die analysirte Substanz schien keinen Schwefel zu enthalten.

§ 2428. *Leim gebendes Gewebe.* — Die serösen Häute, das Zellgewebe, die äussere Haut (derma), die Sehnen, die Knochen, das Hirschhorn etc. enthalten eine organische Substanz, unlöslich in kaltem Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol und Aether, aber fähig, sich allmälig in siedendem Wasser aufzulösen und beim Erkalten zu einer Gallerte zu gestehen.

Einige Chemiker bezeichnen mit dem Namen *Osseïn* (vorgeschlagen von Verdeil und Robin) die Substanz, welche dieses Verhalten zeigt.

Man kann sie aus den Knochen darstellen, wenn man sie der Einwirkung von Salzsäure unterwirft, welche mit ungefähr 9 Theilen Wasser verdünnt ist. Die Flüssigkeit wird nach einiger Zeit abgegossen und zwei oder dreimal durch immer weniger gesäuertes Wasser ersetzt. Nach mehrtägigem Verweilen in der sauren Flüssigkeit, wenn die Knochen durchsichtig und elastisch geworden, wäscht man das Osseïn zuerst mit kaltem destillirtem Wasser, dann mit warmem, bis die Waschwässer durch salpetersaures Silber nicht mehr gefällt werden. Zuletzt wird das Osseïn noch durch Alkohol und Aether gereinigt.

Die so gereinigte Substanz verwandelt sich durch eine hinlänglich fortgesetzte Einwirkung von siedendem Wasser in Leim; die Um-

wandlung geschieht schneller und erfolgt in einigen Minuten, wenn man die Flüssigkeit ansäuert (Fremy).

Die Zusammensetzung des Osseïn von verschiedener Abstammung ist nachstehende [1]:

	Scherer.			*Fremy.*				
	Fischleim.	Sehnen von Kalbsfüssen.	*Sclerotica.*	Rindsknochen.		Kalbsknochen.	Entenknochen.	Karpfenknochen.
Kohlenstoff	49,6	50,3	50,5	49,2	50,4	49,9	49,1	49,8
Wasserstoff	6,9	7,2	7,1	7,8	6,5	7,3	6,8	7,1
Stickstoff	18,8	18,3	18,7	17,9	16,9	17,2	,,	,,
Schwefel	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Verdeil.	*Schlieper.*
	Fischleim.	Fischleim.
Kohlenstoff	,,	,,
Wasserstoff	,,	,,
Stickstoff	,,	,,
Schwefel	0,7	0,6
Sauerstoff	,,	,,

Die vorstehenden Zahlen sind dieselben, wie die, welche man erhält bei der Analyse des Leims. Es geht übrigens aus den Versuchen von Chevreul [2]) hervor, welche er mit Sehnen anstellte, dass das Osseïn das Gewicht nicht verändert, wenn es in Leim übergeht. Fremy ist zu demselben Resultate mit dem Osseïn der Knochen gelangt.

In feuchtem Zustande sich selbst überlassen, fault das Ossein sehr schnell, verliert aber diese Eigenschaft durch die Verbindung mit gewissen Metalloxyden und mit Gerbsäure.

Wenn man das Osseïn in eine Auflösung von Quecksilberchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd legt, bemächtigt es sich der Basen dieser Salze, wird dichter und bildet damit in Wasser unlösliche und der Fäulniss vollkommen widerstehende Verbindungen.

Die thierische Haut verhält sich in einer Auflösung von Chloraluminium oder von Alaun und Kochsalz ganz auf dieselbe Weise; das Osseïn bildet dann eine an der Luft und in kaltem Wasser un-

---

1) Scherer, Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 46. — Fremy, a. a. O. — Verdeil, Ann. der Chem. u. Pharm. LVIII. 317. — Schlieper, ebd. 378.

2) Chevreul, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XIX. 33.

veränderliche Thonerdeverbindung. In diese Verbindung wird das Osseïn bei der Darstellung des *weissgahren* u. *ungarischen Leders* gebracht. Die zur Handschuhfabrikation oder andern feinen Arbeiten bestimmten Ziegen-, Lamm- und Schafhäute, welche keine grosse Festigkeit erfordern, werden nicht durch gerbsäurehaltige Substanzen in Leder verwandelt, sondern die Gerber ertheilen ihnen dadurch die Widerstandsfähigkeit gegen Fäulniss, dass sie dieselben nach vorhergehendem Abschaben (der Fleischtheile) und Enthaaren in eine Auflösung von Alaun und Kochsalz legen. Bei der Bereitung des ungarischen Leders wendet man gleichfalls Chloraluminium (durch doppelte Zersetzung von Kochsalz und Alaun erhalten) als Gerbmittel an und tränkt das so behandelte Leder mit Talg; das Chloraluminium schützt die thierische Substanz vor Zersetzung, ohne die Stärke des Gewebes zu verändern; das Fett verhindert das Austrocknen des Leders und verleiht ihm Geschmeidigkeit, die es für die Arbeiten des Sattlers und Riemers geeignet macht. Der *Sämischgerber*, welcher sich mit der Bereitung der Gemsen-, Dammhirsch-, Büffelhäute etc. zur Fabrikation der Handschuhe beschäftigt, beschränkt sich darauf mit Hülfe vielfältiger Manipulationen die Haut mit öligen Substanzen so zu tränken, dass das Gewebe erhalten und demselben Weichheit und Zügigkeit ertheilt wird.

§ 2429. Die Gerbsäure verhält sich zur thierischen Haut wie die Metallsalze; sie verbindet sich mit dem Osseïn unter Bildung einer unauflöslichen Verbindung, bekannt unter dem Namen *Leder*. Ein Galläpfelaufguss verliert all seine Gerbsäure, wenn man ihn in Berührung mit einer hinreichenden Menge Thierhaut lässt; 100 Theile trockene Kuhhaut nehmen, vollständig mit Gerbsäure gesättigt, um 64 Th. an Gewicht zu.

Der Gerbprocess im Grossen, d. h. die Reihe der Operationen, wodurch man die thierische Substanz der Haut in Leder verwandelt, wird auf folgende Weise ausgeführt. Die Häute der Kühe, Kälber, Pferde werden zuerst durch Waschen von Blut gereinigt, sie werden mehrere Tage lang in fliessendes Wasser gehängt oder in dessen Ermangelung in Kufen, deren Wasser oft gewechselt wird; dann nimmt man Blut und Unreinigkeiten weg, welche die Haut beschmutzen. Wenn sie gehörig gewaschen und erweicht sind, unterwirft man sie dem *Kalken* im *Aescher*, d. h. man bringt sie in Gefässe von Holz oder Mauerwerk mit Kalkmilch, wo man sie weichen lässt. Diese

Operation hat zum Zweck, die Enthaarung oder das *Abpählen* zu erleichtern. Man nimmt mit dem Putzmesser die Fleischtheile und Unreinigkeiten weg; man schneidet die unnützen Lappen und besonders die Ränder ab (diese Abfälle dienen zur Leimbereitung); man glättet mit einem Stein die Narbenseite oder Haarseite und behandelt sie zuletzt so, dass sie ganz weiss und rein ist. Hierauf folgt das *Schwellen* und *Einsetzen*. Man bringt die Häute 20—30 Tage in Kufen mit saurer Lohbrühe, bis sie so weit aufgequollen oder geschwellt sind, als es zur unmittelbaren Aufnahme der Gerbsäure nöthig ist. Hierauf legt man sie in im Boden versenkte hölzerne Kufen oder in gemauerte Gruben, in abwechselnden Schichten mit in mehr oder weniger kleine Stücke zertheilter Eichenrinde oder *Lohe* und füllt dann das Ganze mit Lohauszug, so dass dieser alle Theile befeuchtet. Das Wasser löst die Gerbsäure auf und vermittelt die Verbindung der Haut mit der Gerbsäure. Es bedarf mehrere Monate zur Vollendung dieser Operation. Beim Herausnehmen aus der Grube ist das Leder vollständig gegerbt. Man reinigt es und übergiebt es den *Zurichtern*, welche es für alle Anwendungen brauchbar machen, indem sie es in Wasser befeuchten, walken, mit Oel fetten und verschiedenen andern Manipulationen unterwerfen, um es geschmeidig zu machen, zu schwärzen und zu glätten.

Einige Gerber setzen beim Schwellen des Fahlleders Schwefelsäure zu, um das Schwellen zu befördern und die Dauer des Gerbens abzukürzen; allein dieser Zusatz ist der guten Beschaffenheit des Leders nachtheilig. Turnbull[1]) hat in jüngster Zeit vorgeschlagen, die gekalkten Häute mit Zucker zu behandeln, um so den Kalk vollständig zu entfernen und dadurch die Verbindung der Gerbsäure mit der Haut zu erleichtern.

§ 2429ᵃ. Fremy[2]) fand in den Knochen einiger Plattfüssler und in den Fischgräten einen stickstoffhaltigen Körper, welcher sich vom Osseïn unterscheidet, denn er widersteht der Wirkung des siedenden Wassers und der Säuren. Um ihn darzustellen, behandelt man die Knochen von Wasservögeln oder Fischgräten mit kalter verdünnter Salzsäure; wenn die Salzsäure die Kalksalze aufgelöst hat, die organische Substanz mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit

---

1) Turnbull, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXI. 74.

2) Fremy, a. a. O. S. 59 u. 96.

siedendem Wasser behandelt wird, so verwandelt sich das in diesen Knochen enthaltene Osseïn in Leim und es bleibt im Wasser eine durchscheinende, elastische Substanz in Suspension, welche die Gestalt des Knochens behält. Diese schien nach der Analyse dieselbe Zusammensetzung zu haben, wie das Osseïn.

Gewisse Arten von Muscheln liefern eine ähnliche Substanz (das *Conchidin*).

§ 2429^b. Man muss gleichfalls vom Osseïn die Substanz unterscheiden, welche die Knorpeln und die Hornhaut des Auges bildet, denn die gallertige Substanz (*Chondrin*, § 2430^a), welche man daraus durch die Einwirkung des Wassers erhält, weicht in vielen Punkten vom Leim ab. Die Zusammensetzung der Substanz des Knorpelgewebes ist[1]:

	Scherer.		*Verdeil.*
	Kalbsknorpel.	Hornhaut.	Menschenknorpel.
Kohlenstoff	50,5	49,6	„
Wasserstoff	7,0	7,1	„
Stickstoff	14,9	14,4	„
Schwefel	„	„	0,7
Sauerstoff	„	„	„

Diese Zahlen sind, mit Ausnahme des Stickstoffs, die nämlichen wie die, welche man aus dem Osseïn erhält.

§ 2429^c. Die Substanz des elastischen Gewebes, welche das Nackenband der Säugethiere, die gelben Bänder der Wirbelsäule, die unteren Stimmbänder, die Netzhaut der Arterien etc. bildet, ist gleichfalls verschieden vom Osseïn. Sie ist von gelber Farbe.

Von fremden Substanzen befreit durch Auskochen mit Wasser, verdünnte Essigsäure und Aether, enthält sie:

	Mulder[2].
Kohlenstoff	55,65
Wasserstoff	7,41
Stickstoff	17,74
Schwefel	„
Sauerstoff	„

1) Scherer, Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 49. — Verdeil, ebd. LVIII. 317.

2) Mulder, Poggend. Ann. XXXVIII. 311. Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 281. Journ. f. prakt. Chem. X. 493. — Mulder, Allgem. physiol. Chemie. S. 594. — Zollikofer, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXII. 162.

Die Substanz des elastischen Gewebes ist in der Kälte in allen Lösungsmitteln unauflöslich. Kochendes Wasser löst sie eben so wenig; erst nach fortgesetzter, 30 Stunden währender Erhitzung auf 160° im Papin'schen Topf liefert sie eine bräunliche Auflösung, welche beim Erkalten nicht gelatinirt (§ 2430).

In concentrirte Kaliauflösung gelegt, schwillt sie an und gelatinirt. Kochende verdünnte Salzsäure löst sie auf. Kochende concentrirte Essigsäure löst sie nur langsam. Schwefelsäure von mittlerer Concentration löst sie in der Wärme, indem sie eine mehr oder weniger dunkle Flüssigkeit bildet, welche Leucin (ohne Leimsüss) enthält. Salpetersäure verwandelt sie in Xanthoproteïnsäure.

§ 2430. Der *Leim* zeigt dieselbe Zusammensetzung wie das Osseïn und entsteht durch die Wirkung des Wassers auf das Letztere.

Man unterscheidet im Handel mehrere Sorten Leim. Der reinste und am meisten geschätzte ist bekannt unter dem Namen *Fischleim, Ichthyocolla*; es ist die innere Haut der Schwimmblase mehrerer Arten der Störe, welche in der Wolga und andern Flüssen Russlands sehr gemein sind.

Man erhält den ordinären Leim, indem man Hautabfälle, Hufe, Knochen, Hirschhorn, Kalbsfüsse etc. einige Zeit mit Wasser bei gewöhnlichem oder höherem Luftdruck (bei 106—107°) kocht. Die concentrirte, geklärte Auflösung gesteht beim Erkalten zur zitternden Gallerte, welche mit Hülfe eines eisernen Drahtes in dünne Platten zerschnitten wird und vollkommen getrocknet jene Form erhält, welche der käufliche Leim besitzt.

Dieses Product enthält in kaltem Wasser und Alkohol lösliche Substanzen, welche man ausziehen kann, wenn man den Leim in kaltem Wasser zur Gallerte erweichen lässt, welche man mechanisch zertheilt und mit warmem, von Zeit zu Zeit erneuertem Wasser in Berührung bringt, nachdem man ihn in Leinwand gebunden hat. Wenn das Wasser sich nicht mehr färbt, schmilzt man die Gallerte in Wasser bei gelinder Wärme und trennt die unlöslichen Theile durch's Filter. Man mengt hierauf die helle Auflösung mit ihrem gleichen Volum Alkohol, welcher die Leimsubstanz in reinem Zustand daraus niederschlägt.

An vielen Orten bereitet man den Leim, indem man die Knochen mit Salzsäure behandelt, so dass die Kalkverbindungen ausgezogen werden und der Leim in der ursprünglichen Gestalt der Knochen zu-

rückbleibt. Wenn diese hinlänglich weich, biegsam und durchscheinend geworden, entfernt man die Säure durch Waschen und schmilzt den Rückstand in etwas heissem Wasser.

Der trockene Leim ist farblos oder gelblich, in dünnen Stücken durchscheinend, glasig, ziemlich hart und spröde, elastisch, geruch- und geschmacklos, unveränderlich an der Luft, schwerer als Wasser, ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben, unlöslich in Alkohol und Aether. In Berührung mit kaltem Wasser schwillt der Leim an, wird durchsichtig, nimmt ungefähr 40 Proc. an Gewicht zu und bleibt so, ohne sich merklich in der Flüssigkeit zu lösen; diese Gallerte löst sich in heissem Wasser; die concentrirte wässrige Auflösung wird von Alkohol in Form einer weissen, zusammengeballten Masse gefällt.

Wenn man eine concentrirte Leimauflösung in heissem Wasser im Kochen erhält, verändert sie sich und verliert allmälig die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren; die Flüssigkeit liefert dann beim Abdampfen einen Rückstand, welcher das Aussehen des Terpentins hat und feucht an der Luft wird. Dieser Rückstand lässt sich leicht pulverisiren und ist in Wasser leicht löslich; die Auflösung giebt mit Alkohol einen Niederschlag, welcher mit Wasser keine Gallerte bildet, aber die nämliche Zusammensetzung wie der Leim hat.

Die Analyse [1]) des Leims ergab:

	Gay-Lussac u. Thenard.	*Mulder.*		Leim, durch Kochen verändert.
	Fischleim.	Hirschhorn.	Fischleim.	
Kohlenstoff	47,9	49,4	50,1	49,0
Wasserstoff	7,5	6,6	6,6	6,7
Stickstoff	17,0	18,4	18,3	„
Schwefel [2])	„	„	„	„
Sauerstoff	„	„	„	„

	v. Goudoever.		*Fremy.*
	Fischleim.	Leim, durch Kochen verändert.	Rindsknochen.
Kohlenstoff	49,3	48,9	50,0
Wasserstoff	6,7	6,5	6,5
Stickstoff	„	17,4	17,5
Schwefel	„	„	„
Sauerstoff	„	„	„

1) Mulder, Poggend. Ann. XL. 279. — v. Goudoever, ebd. XLV. 62. Journ. f. prakt. Chem. XXXI. 313. — Fremy, ebd.

2) Vgl. die Schwefelmenge in der leimgebenden Substanz (S. 537).

Hunt[1]) findet, dass man durch Hinzufügen der Elemente des Ammoniaks zur Formel der Cellulose oder des Stärkmehls und Abziehen der Elemente des Wassers so ziemlich die Zusammensetzung des Leims erhält:

$$\underset{\text{Cellulose.}}{C_{12}\,H_{10}\,O_{10}} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Leim.}}{C_{12}\,H_{10}\,N_2\,O_4} + 6\,HO$$

Die Formel $nC_{12}H_{10}N_2O_4$ erfordert:

Kohlenstoff	50,7
Wasserstoff	7,04
Stickstoff	19,71
Sauerstoff	22,55
	100,00.

Da der Leim eine kleine Menge Schwefel enthält, so wäre derselbe in obiger Formel einer äquivalenten Menge Sauerstoff zu substituiren. Indessen ist der berechnete Stickstoff weit beträchtlicher, als der gefundene. (Die Zusammenstellungen von Hunt gewinnen Interesse, wenn man bedenkt, dass der Leim durch verdünnte Schwefelsäure gährungsfähigen Zucker und Ammoniak liefern kann. M. s. weiter unten.)

Durch Alkohol aus seiner wässrigen Auflösung niedergeschlagen, liefert der Leim keine bestimmbare Menge Asche. Der nicht gereinigte Leim enthält stets viel phosphorsauren Kalk.

Der Luft überlassen, fault der feuchte Leim leicht; die Flüssigkeit, womit er getränkt ist, wird anfangs sehr sauer, entwickelt aber später Ammoniak.

Der trocknen Destillation unterworfen, liefert der Leim eine wässerige Flüssigkeit, welche viel kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium, Cyanammonium, verschiedene flüchtige Basen (Anilin, Picolin, Methylamin, Propylamin, Tetrylamin, Pyridin, Lutidin, Pyrrhol) und noch unbestimmte neutrale Oele enthält.

Die Lösungen der Alkalien trüben reine Leimauflösung nicht. Wenn man Leim mit concentrirter Kalilösung kocht, so erhält man Leucin (§ 1059), Leimsüss (Glycocoll, §. 129) und andere nicht untersuchte Producte. Dieselben Producte entstehen, wenn man

---

1) Hunt, Americ. Journ. of science, Januar 1848, S. 74, 109.

Leim mit Kalihydrat schmilzt mit der Vorsicht, nicht zu stark zu erhitzen.

Säuren (mit Ausnahme der Gerbsäure) trüben die Leimlösung nicht.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Leim in der Kälte unter Zersetzung; die Auflösung, mit Wasser verdünnt, liefert beim Kochen Leucin, Leimsüss und andere, noch nicht untersuchte Producte. Als ich Fischleim einige Tage mit verdünnter Schwefelsäure kochte, erhielt ich schwefelsaures Ammoniak und eine beträchtliche Menge Zucker, welcher sich durch Gährung in Alkohol und Kohlensäure verwandelt [1]).

Salpetersäure greift den Leim in der Wärme an: es entsteht Oxalsäure, Zuckersäure (?), Fett und eine adstringirende Substanz (Berzelius [2])).

Wenn man eine kalt mit Aetzkali bereitete Leimauflösung mit Essigsäure sättigt und die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt, gelatinirt sie beim Erkalten nicht; löst man das Product in Alkohol und setzt Schwefelsäure zu, so entsteht ein Niederschlag, welcher in Wasser gelöst, bis zum letzten Tropfen krystallisirt (Berzelius); dieser Niederschlag enthält viel schwefelsaures Kali.

Leimauflösung löst weit mehr Kalk und phosphorsauren Kalk, als reines Wasser.

Alaun fällt den Leim nicht, wenn man aber eine hinreichende Menge Alkali zu dem Gemenge setzt, entsteht ein Niederschlag, welcher aus Leim und basisch schwefelsaurer Thonerde besteht. Schwefelsaures Eisenoxyd verhält sich eben so; nach Mulder [3]) enthält der Niederschlag 43,4 Leim, 12,0 Schwefelsäure und 44,7 Eisenoxyd.

Ferrocyankalium fällt den Leim nicht, ebenso wenig neutrales und basisches essigsaures Blei.

Quecksilberchlorid trübt die Leimauflösung; der Niederschlag löst sich anfangs beim Umrühren wieder auf, wird aber auf Zusatz eines Ueberschusses von Quecksilbersalz bleibend. Salpetersaures Silber- und Goldchlorid fällen sie nicht, allein diese Salze werden davon zum Theil metallisch reducirt. Platinchlorid fällt sie.

---

1) Gerhardt, Chimie organique, appliq. à la physiologie végétale de M. Liebig, S. 287.

2) Berzelius, Lehrb. d. Chemie 3. Aufl. IX. 800.

3) Mulder, Poggend. Ann. XL. 281.

Schwefelsaures Kupfer fällt den Leim nicht[1]; die grüne Flüssigkeit wird auf Zusatz von Kali violett; Ammoniak färbt sie blau ohne Fällung; phosphorsaures Natron fällt ebenfalls kein Kupfer daraus.

Wenn man Leim mit verdünnter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd oder zweifach chromsaurem Kali destillirt, so erhält man dieselben Producte der Oxydation[2]) wie mit den Eiweisssubstanzen, nämlich: Kohlensäure, Ameisensäure und ihre höheren Homologen bis zur Capronsäure, Cyanwasserstoffsäure und Cyantetryl (Valeronitril), Acetyl- und Butyrylhydrür, Benzoësäure, Benzoïlhydrür und ein schweres Oel von Zimmtölgeruch.

Wenn man Chlor in Leimauflösung leitet, so entsteht anfangs eine weisse Haut um jede Gasblase und sämmtlicher Leim schlägt sich zuletzt nieder[3]) in der Form von biegsamen, elastischen, perlmutterglänzenden, durchscheinenden Fäden oder Flocken. Dieser Niederschlag a ist geschmacklos, auflöslich in Wasser und Alkohol, schwach sauer, nicht faulend, auflöslich in Alkalien. Dem Zutritt der Luft ausgesetzt, entwickelt er mehrere Tage lang Chlor oder chlorige Säure (?). In trocknem Zustand ist er weiss und leicht zu pulvern. Ein ähnliches Product b erhält man mit lange Zeit gekochtem Leim, welcher die Eigenschaft verloren hat, beim Erkalten zu gelatiniren.

Die Zusammensetzung dieser gechlorten Producte ist:

	Mulder.		*v. Goudoever.*	
	a	a	b	b
Kohlenstoff	45,82	43,1	42,6	43,0
Wasserstoff	5,85	5,6	5,8	5,6
Stickstoff	15,59	,,	,,	,,
Chlor	4,95	7,9	8,0	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,

1) C. G. Mitscherlich, Poggend. Ann. XL. 129.

2) Persoz, Compt. rend. de l'Acad. XIII. 141. — R. F. Marchand, Journ. f. prakt. Chem. XXXV. 305. — Schlieper, Ann. der Chem. u. Pharm. LIX. 1. — Guckelberger, ebd. LXIV. 86 u. 93.

3) Thenard, Mém. d'Arcueil II. 38. — Bouillon-Lagrange, Ann. de Chim. LVI. 24. — Mulder, Journ. f. prakt. Chem. XVII. 481. — v. Goudoever, ebd. XXXI. 316. Ann. der Chem. u. Pharm. XLV. 62.

Mulder nimmt an, dass die Producte der Einwirkung des Chlors auf den Leim eine Verbindung dieses Körpers mit chloriger Säure sind. Allein die Einwirkung des Chlors giebt stets Veranlassung zur Entstehung von viel Salzsäure, was diese Hypothese unzulässig macht.

Weder Brom noch Jod bilden mit dem Leim ein ähnliches Product wie das Chlor.

Die Gallusgerbsäure wie die übrigen Gerbsäuren bilden mit Leim eigenthümliche Verbindungen; dieselben sind so wenig in Wasser auflöslich, dass $^1/_{5000}$ Leim in einer Flüssigkeit noch durch Zusatz von Galläpfelinfusion angezeigt wird. Wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind, so erhält man bei ihrer Mischung geronnene, mehr oder weniger dicke Flocken oder eine weiche, elastische, nicht faulende Masse. Dieses Product ist unauflöslich in Wasser, Alkohol und Aether, auflöslich in Kalilauge in der Wärme; nach dem Trocknen ist es hart und zerbrechlich. 100 Th. bei 130° getrockneter Leim giebt mit Gallusgerbsäure 134 bis 135,6 Th. Verbindung. Mulder [1]) fand in dem Gallotannat des Leims:

Kohlenstoff 51,62, Wasserstoff 4,83, Stickstoff 7,84,
Sauerstoff 35,71.

Allein diese Verbindung scheint nicht constant zu sein, denn man erhält andere Zahlen, wenn man das Verfahren zur Darstellung ändert.

§ 2430ᵃ. Das *Chondrin* [2]) entsteht durch die Einwirkung des siedenden Wassers auf die Knorpeln, und unterscheidet sich in gewissen Beziehungen vom Leim, scheint auch eine andere Zusammensetzung zu haben. Die Hornhaut des Auges liefert dieselbe Substanz.

Man erhält es in reinem Zustande, wenn man Rippenknorpeln vom Menschen oder vom Kalb in sehr kleine Stücke zertheilt und mit Wasser ungefähr 48 Stunden lang kocht. Die filtrirte Flüssigkeit

---

1) Mulder, Journ. f. prakt. Chem. XVII. 337. Ann. der Chem. u. Pharm. XXXI. 124.

2) Müller, Poggend. Ann. XXXVIII. 305. Ann. der Chem. u. Pharm. [illegible] 277. Journ. f. prakt. Chem. X. 488. — F. Simon, med. Chemie I. 106. — Vogel, Journ. f. prakt. Chem. XXI. 426. — Hoppe, Journ. f. prakt. Chem. [illegible] 129.

wird hierauf abgedampft zur Gallertconsistenz und der Rückstand wird mit siedendem Aether in Ueberschuss behandelt, um ihn von Fett zu befreien.

Getrocknet zeigt sich das Chondrin als durchscheinende, harte, hornartige Masse, welche in Wasser erweicht und damit gelatinirt; sie ist vollkommen löslich in Wasser, geruch- und geschmacklos.

Die meisten Säuren und Metallsalze schlagen das Chondrin nieder; dadurch unterscheidet es sich vom Leim, welcher davon nicht gefällt wird.

Lange im Kochen erhalten, liefert die Lösung des Chondrins endlich eine in kaltem Wasser auflösliche, aber dieselben Eigenschaften wie das Chondrin besitzende Substanz.

Die Analyse[1]) des Chondrins hat folgende Resultate geliefert:

	Mulder.	*Schröder.*
	Menschenknorpel.	Kuhknorpel.
Kohlenstoff	49,3	49,3
Wasserstoff	6,6	6,6
Stickstoff	14,4	,,
Schwefel	0,4	,,
Sauerstoff	,,	,,

Man sieht, dass vorstehende Zahlen bis auf den Stickstoff ziemlich dieselben wie die des Leims sind.

Bei der trocknen Destillation giebt das Chondrin dieselben Producte wie der Leim.

Die ätzenden Alkalien lösen das Chondrin leicht auf; beim Kochen entwickeln sie Ammoniak daraus. Schmelzendes Kalihydrat bildet bei seiner Einwirkung viel Oxalsäure und eine andere flüchtige Säure; bei dieser Einwirkung entsteht kein Tyrosin und sehr wenig Leucin (Hoppe).

Die meisten Säuren, selbst die organischen, fällen die Auflösung des Chondrin. Der Niederschlag durch Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, phosphorige, Chlor- und Jodsäure löst sich leicht in diesen im Ueberschuss angewendeten Säuren; der Niederschlag von der schwefligen, Pyrophosphor-, Fluor-

1) Mulder, Ann. der Chem. u. Pharm. XXVIII. 328. Poggend. Ann. XLIV. 440. Journ. f. prakt. Chem. XV. 190. — Schröder, Ann. der Chem. u. Pharm. XLV. 52. Journ. f. prakt. Chem. XXXI. 364.

wasserstoff-, Kohlen-, Arsenik-, Essig-, Wein-, Oxal-, Citron-, Milch-, Bernsteinsäure etc. löst sich in letzteren Säuren nicht.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Chondrin, indem es eine syrupartige Flüssigkeit damit bildet; mit Wasser verdünnt im Kochen erhalten, liefert dieselbe Leucin ohne Leimsüss (Hoppe).

Schweflige Säure zersetzt das Chondrin langsam.

Salpetersäure bildet bei dauernder Einwirkung Xanthoproteinsäure (§ 2431[a]).

Alaun, schwefelsaure Thonerde, neutrales und basisch essigsaures Blei, schwefelsaures Kupfer, schwefelsaures Eisenoxydul und Oxyd, Eisenchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugen reichliche Niederschläge in der Chondrinauflösung; diese Niederschläge lösen sich zum grossen Theil im Ueberschusse des Fällungsmittels. Das Ferrocyankalium fällt das Chondrin nicht.

Die Niederschläge von Essigsäure, Alaun oder schwefelsaurer Thonerde lösen sich auf Zusatz einer hinreichenden Menge von essigsaurem Kali (oder Natron) oder Kochsalz wieder vollständig auf. Der Niederschlag von schwefelsaurem Eisenoxyd löst sich in der Wärme.

Quecksilberchlorid fällt die Auflösung des Chondrins nicht: bisweilen erhält man jedoch eine leichte Trübung, welche einer Beimengung von Leim zuzuschreiben ist.

Wenn man Chlor in eine Auflösung von Chondrin leitet, so entsteht ein weisser Körper, welcher in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet, erhärtet derselbe und nimmt eine grüne Färbung an.

Er enthält:

	Schröder.
Kohlenstoff	45,48
Wasserstoff	6,09
Stickstoff	13,71
Chlor	7,21
Sauerstoff	27,51
	100,00.

Galläpfelinfusion erzeugt einen reichlichen Niederschlag in der Chondrinlösung.

§ 2430[b]. Die Substanz, welche man erhält, wenn man das elastische Gewebe im Papin'schen Topf behandelt, weicht in einigen

Punkten vom Chondrin ab. Ihre Auflösung liefert einen reichlichen Niederschlag mit essigsaurem Blei und mit Essigsäure; sie wird gleichfalls durch Alaun und schwefelsaure Thonerde gefällt; nicht aber durch schwefelsaures Eisenoxyd, und der Niederschlag der schwefelsauren Thonerde löst sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht (J. Müller).

§ 2430^c. Braconnot[1]) bezeichnet mit dem Namen *Limacin* eine Substanz, welche er durch Kochen der Wegschnecke (*Limax*) in reinem Wasser erhielt. Durch Abdampfen der schleimigen Flüssigkeit erhält man ein Extract, welches getrocknet und mit kleinen Mengen kalten Wassers behandelt (wodurch eine extractivstoffartige Substanz ausgezogen wird), einen zusammengesetzten Rückstand hinterlässt, der zum grossen Theil aus zertheiltem Schleim und Limacin besteht. Um dieses daraus abzuscheiden, erhitzt man den Rückstand mit Wasser und bringt die kochende Flüssigkeit auf ein Filter, welches man in Kochtemperatur erhält. Es fliesst langsam eine durchscheinende Flüssigkeit ab, welche sich in dem Maasse trübt, als sie sich abkühlt, und setzt eine undurchsichtige weisse Masse ab, welche das Limacin ist.

Es ist in trocknem Zustand weiss, erdig und ohne Zusammenhang; es ist bis zu einem gewissen Punkte auflöslich in kaltem Wasser, zumal in wasserhaltigem Zustand. In kochendem Wasser löst es sich auf, aber die durchscheinende, etwas schleimige Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten und scheidet ein Gerinnsel in weissen Flocken ab. Es ist auflöslich in siedendem Alkohol. In wasserhaltigem Zustand sich selbst überlassen, zerfliesst und fault es wie die Thiersubstanzen überhaupt. Bei der trocknen Destillation liefert es kohlensaures Ammoniak, und lässt eine Kohle zurück, welche beim Verbrennen etwas Asche hinterlässt, die Spuren von kohlensaurem Kalk enthält.

Es löst sich leicht in alkalischen Flüssigkeiten; Säuren fällen es daraus, lösen es aber im Ueberschuss wieder auf. In concentrirter Salzsäure löst es sich auf, ohne sich, wie die Eiweisssubstanzen, blau zu färben; wenn man bei vorsichtigem Abdampfen den grössten Theil der Salzsäure verjagt, so erscheint das Limacin wieder mit seinen ursprünglichen Eigenschaften.

---

1) Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 319.

Die Auflösung des Limacin in kaltem Wasser wird durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid, essigsaures Blei, schwefelsaures Eisenoxyd und essigsaures Kupfer gefällt.

Umwandlungsproducte der Eiweisssubstanzen.

§ 2431. Mulder [1]) betrachtet als eine Art Radical der Eiweisssubstanzen das Proteïn [2]), welches nach ihm durch Einwirkung von Kali auf diese Substanzen entsteht. Liebig und seine Schüler dagegen haben nachgewiesen, dass dieses Proteïn kein gleichartiger Körper ist; dass er, nach Mulder's Vorschrift dargestellt, stets eine gewisse Menge Schwefel enthält und dass demnach Mulder's Theorie der Eiweisssubstanzen die Grundlage fehle.

Folgende Thatsachen dienen als Beweisgründe. Wenn man eine Eiweisssubstanz bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Kalilösung auflöst, und die Auflösung durch eine Säure sättigt, so enthält der dadurch erhaltene Niederschlag (Proteïn) sämmtlichen Schwefel der Albuminsubstanz; die alkalische Auflösung wird durch Bleisalze nicht geschwärzt und entwickelt keine Spur von Schwefelwasserstoffgas bei der Sättigung. Die Reaction der Schwefelverbindung zeigt sich nur, wenn man concentrirte Kaliauflösung anwendet und das Gemenge erhitzt; die Entschwefelung der Substanz ist um so vollständiger, je stärker und länger man erhitzt, aber dann sieht man auch den Proteïnniederschlag durch die Sättigung mit Säuren sich vermindern. Sobald die Entschwefelung vollständig ist, fällen die Säuren die alkalische Lösung nicht mehr (Laskowski).

Man sieht daraus, dass die Niederschläge, welche von Mulder und andern Chemikern als Proteïn untersucht wurden, lediglich mehr oder weniger unreine Eiweisssubstanz waren.

Die Analysen ergaben:

---

1) Mulder, Journ. f. prakt. Chem. XVI. 129; XVII. 315. Ann. der Chem. u. Pharm. — Scherer, Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 43. — Dumas u. Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. [3] VI. 420. — Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. LVII. 132. — Laskowski, ebd. LVIII. — Fleitmann, ebd. LII. 131. — Kemp, ebd. XLIII. 115. — Gorup-Besanez, ebd. LXI. 48.

2) Vom griechischen πρωτεῖος, primär.

	Mulder.	Dumas u. Cahours. Aus Caseïn.	Serum.	Will u. Varrentrapp.
Kohlenstoff	54,6	54,4	54,4	,,
Wasserstoff	6,9	7,1	7,1	,,
Stickstoff	15,6	15,9	15,9	16,6
Schwefel	,,	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,

	Scherer. Aus Krystallin.	Albumin.	Fibrin.	Haaren.	Horn.	Fleitmann. Aus Eiweiss, mit Wismuthoxyd.	
Kohlenstoff	54,6	54,5	54,1	54,5	54,7	54,1	53,8
Wasserstoff	7,9	7,1	7,0	7,2	7,2	7,1	7,3
Stickstoff	16,2	15,7	15,6	15,7	15,6	15,9	16,2
Schwefel	,,	,,	,,	,,	,,	1,5	1,4
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

Diese Zahlen nähern sich der Zusammensetzung des Albumin sehr. Selbst angenommen, dass Kali den ganzen Schwefelgehalt der Eiweisssubstanzen gegen sein Sauerstoffäquivalent eintausche, hätte man noch immer sehr von den obigen entfernte Zahlen. Die Berechnung erfordert wirklich die Formel $C_{144} H_{122} N_{14} O_{24}$ (die Formel des Albumin von Lieberkühn, indem O_2 statt S_2 gesetzt ist):

Kohlenstoff	54,1
Wasserstoff	7,0
Stickstoff	15,8
Sauerstoff	23,1
	100,0.

Nach Laskowski erfolgt die Entschwefelung der Eiweisssubstanzen mit schwacher Kalilösung rascher, wenn man die Flüssigkeit mit Silberoxyd oder Wismuthoxyd erhitzt. Jedoch entziehen diese Oxyde eben so wenig sämmtlichen Schwefel, wie man aus den Analysen von Fleitmann ersieht, welche mit einem Niederschlag aus einer so behandelten Flüssigkeit vorgenommen wurden.

Die ganze entschwefelte Substanz scheint in Auflösung zu bleiben.

Ich will mich nicht weiter über diesen Gegenstand ausbreiten, welchen allein neue Studien aufklären können.

Das *Oxyproteïn* (oder Proteïnbioxyd) von Mulder[1]) ist eine Verbindung von problematischer Natur wie das angebliche Proteïn.

Es bleibt in unlöslichem Zustand zurück, wenn man Fibrin mit Wasser kocht, und geht in die Zusammensetzung der Schwarte ein, welche sich aus entzündetem Blute abscheidet. Nach v. Laer fällt es auch mit dem Proteïn nieder, wenn man die Auflösung der Horn-substanzen in Kali mit Säure versetzt.

Es gab bei der Analyse:

	Mulder.	*v. Laer.*
Kohlenstoff	53,1	52,7
Wasserstoff	6,9	7,0
Stickstoff	14,1	14,5
Schwefel	0,7	,,
Sauerstoff	,,	,,

Diese Zahlen entfernen sich nicht weit von der Zusammensetzung der Eiweisssubstanzen.

Ich erwähne blos zur Erinnerung das *Trioxyproteïn* (eine unlösliche Substanz), das *Erythroprotid* (einen rothen Extractivstoff) und das *Protid* (eine bittere, lösliche Substanz), welche Mulder[2]) durch Behandlung der Eiweisssubstanzen mit verschiedenen Reagentien erhält. Keines von diesen Producten zeigt die Eigenschaften eines reinen Körpers.

Ich will mich aus demselben Grund eben so wenig bei der *Sulfoproteïnsäure*[3]), bei dem *gallusgerbsauren Proteïn*[4]) und bei dem *chlorigsauren Proteïn*[5]) desselben Chemikers aufhalten.

---

1) Mulder, Journ. f. prakt. Chem. XXXI. 199. Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. 300. — v. Laer, ebd. XLV. 160. — Löwig, ebd. LVI. 95.

2) Mulder, Journ. f. prakt. Chem. XVI. 410; XVIII. 121; XX. 3116; XXII. 295. — Schröder, Ann. der Chem. u. Pharm. XLV. 55.

Thomson's *Pyropin* (Phil. Magaz. XVIII. 372) ist eine rothe, aus den Zähnen eines Elephanten erhaltene Substanz, die gleichfalls eine mehr oder weniger veränderte Eiweisssubstanz zu sein scheint.

Das *Pyin*, dessen Existenz Güterbock im Eiter annimmt (F. Simon, medic. Chemie I. 123), wird von Mulder als Trioxyproteïn betrachtet.

3) Mulder, Journ. f. prakt. Chem. XVII. 312. Ann. der Chem. u. Pharm. XXXI. 129.

4) Mulder, Chem. Untersuch., deutsch übers. v. Völcker, No. 2, S. 231.

5) Mulder, Journ. f. prakt. Chem. XX. 340. Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVI. 68. — v. Laer, ebd. XLV. 156. — Schröder, a. a. O.

§ 2431ᵃ. Die *Xanthoproteïnsäure*[1]). — Durch Einwirkung der Salpetersäure auf Fibrin, Albumin, Caseïn und Hornsubstanz erhält man unter andern Producten eine gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether unauflösliche Substanz. Man reinigt dieselbe durch kochendes Wasser und kochenden Alkohol.

Sie ist orangegelb, nicht krystallinisch, geschmack- und geruchlos, röthet Pflanzenfarben und verkohlt sich, ohne zu schmelzen, unter Verbreitung eines Geruches nach verbranntem Horn. Sie löst sich in concentrirten Säuren; Wasser fällt aus dieser Auflösung eine Verbindung von Xanthoproteïnsäure mit der angewendeten Säure, eine Verbindung, welche sich während des Waschens zersetzt.

Sie löst sich in den Alkalien mit dunkelrother Farbe und wird beim Neutralisiren wieder daraus gefällt.

Sie enthält:

	Mulder[2]).	*v. d. Pant*[3]).
Kohlenstoff	50,78	50,0
Wasserstoff	6,60	6,3
Stickstoff	14,00	14,7
Schwefel	,,	1,3
Sauerstoff	,,	,,

Mit concentrirter Kalilösung gekocht, zersetzt sich die Xanthoproteïnsäure unter Entwicklung von Ammoniak.

Wenn man Chlor in eine ammoniakalische Auflösung von Xanthoproteïnsäure leitet, so entfärbt sich die Flüssigkeit und man erhält einen gelben Niederschlag, welcher Chlor enthält.

Die Xanthoproteïnsäure und ihre Salze bewirken in der Wärme keine Explosion.

Das *Ammoniaksalz* ist roth und verliert sein Ammoniak ganz bei 140°.

Das *Kalisalz* und *Natronsalz* sind nicht krystallisirbar und von schön rother Farbe.

---

1) Mulder, Journ. f. prakt. Chem. XVI. 397; XX. 352.

2) Mulder drückt die Xanthoproteïnsäure durch die Formel $C_{34} H_{26} N_4 O_{14}$ aus und betrachtet sie als zweibasisch.

3) Mittel von 11 ziemlich übereinstimmenden Analysen.

Das *Barytsalz* ist roth, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Es enthält 12,9 Proc. Baryt (Van der Pant[1]).

Das *Kalksalz* ist dem vorigen ähnlich. Mit Ueberschuss von Kalkwasser erhält man ein gelbes, unlösliches, basisches Salz.

Das *Eisen*- und *Kupfersalz* sind orangerothe Niederschläge, die beim Trocknen roth werden.

Das *Bleisalz* erhält man in der Form eines gelben Niederschlags, wenn man die Auflösung des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Blei versetzt. Es enthält 14 Proc. Bleioxyd (Van der Pant). Es wird beim Trocknen roth.

Das Silbersalz ist ein dem vorigen ähnlicher Niederschlag.

§ 2431[b]. *Chlornitroderivate*[2]). — Wenn man ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Salzsäure auf Albumin wirken lässt, so ist der Angriff sehr lebhaft, aber die Auflösung ist nicht vollständig, man müsste denn die Säure in grossem Ueberschuss anwenden; bei längerer Wirkung erhält man so 30 bis 40 Proc. einer gelben, amorphen, dicken, wachsartigen Substanz, frei von Asche, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Diese Nitroverbindung (Xanthoproteïnsäure?) enthält noch Schwefel, aber kein Chlor.

Chlornitroverbindungen erhält man, wenn man auf folgende Weise verfährt: man löst Albumin (Kleber oder Muskelfleisch) in rauchender Salpetersäure, setzt nöthigenfalls Wasser zu und filtrirt. Man versetzt die Auflösung heiss mit der Hälfte ihres Volums concentrirter Salzsäure und destillirt bei allmälig gesteigerter Wärme. Es geht dann eine grosse Menge farbloser, öliger oder gelber Tropfen über, welche in dem sauren Destillat zu Boden fallen. Der Rückstand scheidet während der Destillation die oben erwähnte gelbe amorphe Substanz ab; allein diese wird endlich auch durch die Einwirkung der Salzsäure zersetzt, es bilden sich ölige Tropfen und ein klarer Syrup, der sich am Boden der Retorte ansammelt: man kann die Menge dieses Syrups vermehren, wenn man Wasser zu der sauren Flüssigkeit setzt.

Es entstehen sonach zwei Producte, ein flüchtiges und ein fixes. Wenn die Salzsäure und Salpetersäure in zu grossem Ueberschuss

---

1) Van der Pant, Pharm. Centralbl. 1848, S. 342.

2) Mühlhäuser (1854), Ann. der Chem. u. Pharm. XC. 171.

angewendet werden, so erhält man beide Producte nicht, oder nur in sehr kleiner Menge; aber alsdann findet man im Destillat und Rückstand eine kleine Menge Krystalle; der Rückstand enthält dann auch Oxalsäure.

α. Mühlhäuser nennt das bei diesem Process erhaltene flüchtige Oel *Chlorazol.* Es ist ziemlich flüssig, von 1,555 spec. Gew., von stark saurer Reaction und äusserst lebhaftem, aber, in kleiner Menge eingeathmet, nicht unangenehmem Geruch. Es ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. Allein destillirt es nicht ohne Zersetzung, mit Wasserdämpfen ist es leicht zu destilliren. Bei höherer Temperatur verpufft es heftig.

Es ist äusserst giftig: einige Tropfen in den Schlund eines Hundes gebracht, ersticken und tödten ihn in wenig Minuten.

Es enthält:

	Mühlhäuser.			Berechnet.
Kohlenstoff	18,91	19,08	19,44	19,23
Wasserstoff	1,72	2,27	2,90	1,20
Chlor	40,19	45,43	44,98	42,68
Stickstoff	11,22	,,	,,	11,22
Sauerstoff	,,	,,	,,	25,65
				100,00.

Diese Analysen zeigen wenig Uebereinstimmung. Mühlhäuser leitet nichts desto weniger die Formel $C_8 H_8 Cl_3 N_2 O_8 = C_8 H_8 Cl_3 (NO_4)_2$ davon ab.

Die Zersetzung des Chlorazol beginnt schon bei 104°; es entwickeln sich dann rothe Dämpfe und als Hauptproduct geht, von andern weit flüchtigeren Substanzen begleitet, ein Oel über, dessen Eigenschaften dieselben wie die des Chlorazol sind[1]). Man kann dieses neue Oel auffangen, wenn man auf ungefähr 140° erhitzt. Man reinigt es durch Destillation mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. Es hat 1,628 spec. Gew.

Dieses neue Oel enthält:

---

1) Sollte diese Identität der Eigenschaften nicht anzeigen, dass Mühlhäuser's Azol ein bloses Gemenge ist?

	Mühlhäuser.					Berechnet.
Kohlenstoff	14,15	12,77	13,05	13,08	13,98	13,44
Wasserstoff	2,05	1,19	1,51	1,51	1,75	1,12
Chlor	56,24	56,88	,,	,,	,,	59,66
Stickstoff	,,	,,	,,	,,	,,	7,84
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	17,81
						100,00.

Die von Mühlhäuser angenommene Formel $C_4 H_2 Cl_3 NO_4 = C_4 H_2 Cl_3 (NO_4)$ steht, wie man sieht, nicht in grosser Uebereinstimmung mit der Beobachtung.

Wie dem übrigens auch sein mag, die Substanz, worauf sie angewendet wurde, nähert sich in ihren Eigenschaften sehr dem Chloropikrin (§ 374), und scheint homolog damit zu sein [1]).

β. Die fixe Substanz, welche den Rückstand bei der Einwirkung des Gemenges von Salz- und Salpetersäure auf die Eiweisssubstanzen bildet, ist eine eigenthümliche Säure. Um sie zu reinigen, muss man sie mit siedendem Wasser erschöpfen, worin sie sehr wenig auflöslich ist: man erhält so eine klare, etwas röthliche Flüssigkeit von Terpentinconsistenz.

Sie hat einen angenehmen Geruch, ähnlich dem des Benzoilhydrürs; der Geschmack ist sehr stark mit bitterem Nachgeschmack. Sie macht, besonders erwärmt, Fettflecke auf Papier und löst sich in Alkohol; weniger in Aether. Sie hat 1,36 spec. Gewicht, ist sehr hygroskopisch und wird durch Wasseraufnahme flüssiger, sie zersetzt sich in der Wärme ohne Verpuffung, entwickelt dann schwere Dämpfe und hinterlässt viel Kohle.

Im Vacuum getrocknet, ergab sie:

	Mühlhäuser.					Berechnet.
Kohlenstoff	41,57	40,73	40,05	43,56	42,64	42,28
Wasserstoff	3,30	4,75	4,46	5,33	5,07	3,25
Chlor	30,42	31,90	34,43	29,23	32,81	31,28
Stickstoff	4,22	4,24	,,	,,	,,	4,11
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	18,79
						100,00.

1) Mühlhäuser's Oel wäre demnach Chlorniträthylchlorid.
Es bietet auch einige Beziehungen zu Redtenbacher's Nitrocholinsäure (§ [illegible]

Diese Analysen sind sehr wenig übereinstimmend, doch hat Mühlhäuser die Formel $C_{14} H_{12} Cl_3 NO_8$ daraus abgeleitet, die aber ersichtlich der Controle entbehrt.

Mit Kali behandelt, löst sich die Substanz auf und entwickelt unmittelbar Ammoniak[1] (ungefähr 2 Proc.). Die kalische Auflösung fällt von Neuem dieselbe Substanz auf Zusatz von Salzsäure.

Längere Zeit mit Wasser gekocht, verliert sie einen Theil ihres Chlors. Mit Salpetersäure behandelt, liefert sie Chlorazol und eine krystallisirte Substanz.

Sie bildet mit Basen keine krystallisirten Verbindungen.

Das Silbersalz ist amorph und schmelzbar, es hat bei der Analyse eine Silbermenge geliefert, welche dem Atomgewicht 380,3 für die Säure entspricht.

§ 2432. Das *Tyrosin*[2], $C_{18} H_{11} NO_6$, entsteht zugleich mit Leucin (§ 1059) durch die Einwirkung des Kalihydrats, sowie der Salzsäure oder kochender verdünnter Schwefelsäure auf Albumin, Fibrin und Caseïn (Liebig, Bopp). Es bildet sich gleichfalls durch dieselben Agentien mit Horn (Hinterberger), Haaren, Federn, den Stacheln der Igel, den Flügeldecken der Deckflügler etc. (Beyer und Köller). Endlich findet es sich schon fertig gebildet in der Cochenille (Warren de la Rue).

Die Darstellung des Leucin nach Bopp und Hinterberger wurde bereits angegeben.

Piria empfiehlt, auf folgende Weise mit Horn zu verfahren. Man macht sich eine Mischung von 3 Liter Wasser und 1300 Gramm käuflicher Schwefelsäure, erhitzt dieselbe in einem Bleikessel bis nahe zum Sieden, setzt allmälig 500 Hornraspelspäne zu und erhält sie dann 8 Stunden lang im Sieden. Man verdünnt hierauf die Flüssigkeit mit vielem Wasser, neutralisirt die freie Säure mit Kalkhydrat, filtrirt und kocht das Filtrat eine oder zwei Stunden mit etwas Kalkmilch, um eine gewisse Menge schwefelhaltiger Substanz zu zersetzen und die Entfärbung der Flüssigkeit zu vollenden. Man filtrirt neuer-

---

1) Was vielleicht von Unreinigkeiten herrührt.

2) Liebig (1846), Ann. der Chem. u. Pharm. LVII. 127. Warren de la Rue, ebd. LXIV. 35. — Bopp, ebd. LXIX. 16. — Hinterberger, ebd. LXXI. 70. — A. Strecker, ebd. LXXIII. 70. — Piria LXXXII. 251. — Beyer u. Köller, ebd. LXXXIII. 332.

dings und concentrirt die filtrirte Flüssigkeit, indem man bis nahe zum Sieden erhitzt und zugleich einen Strom Kohlensäure einleitet. Die Fällung des Kalks durch Kohlensäure ist der schwierigste Punkt, aber auch der wichtigste der ganzen Operation; denn der Kalk fällt nur beim Erwärmen und sehr langsam nieder; man muss daher den Gasstrom die ganze Dauer der Operation über unterhalten. Es scheint sogar, der bereits gefällte Kalk löst sich wieder auf, wenn man eine gewisse Grenze der Temperatur überschreitet; um diesen Uebelstand zu vermeiden, muss man von Zeit zu Zeit filtriren und die filtrirte Flüssigkeit abermals der Wirkung der Kohlensäure unterwerfen. Wenn man mit den angegebenen Mengen arbeitet, so kann man die Verdampfung unterbrechen, wenn die Flüssigkeit auf $2^1/_2$ oder 3 Liter gebracht ist; sie setzt dann in der Ruhe Krystalle von Tyrosin ab. Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen Leucinkrystalle, gemengt mit etwas Tyrosin. Es kommt zuweilen vor, dass trotz aller Sorgfalt die erkaltete Flüssigkeit keine Krystalle beim Erkalten absetzt; man muss dann von Neuem erhitzen und so lange Kohlensäure einleiten, bis sich kohlensaurer Kalk absetzt.

500 Gramm Ochsenhorn geben mit Schwefelsäure 5 Gramm reines Tyrosin; Albumin, Fibrin und Caseïn liefern weit weniger (Hinterberger).

Das Tyrosin ist in der Mutterlauge von der Bereitung der Carminsäure aus Cochenille enthalten (§ 1993). Wenn man in dieser Mutterlauge aufgelöstes Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die Flüssigkeit zur Syrupconsistenz concentrirt, so scheidet sich das Tyrosin in Form einer kreideartigen, krystallinischen Masse ab; man wäscht es mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus siedendem Wasser.

Das Tyrosin bildet seidenglänzende Nadeln, sternförmig gruppirt, unauflöslich in Aether und absolutem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in den Alkalien und Mineralsäuren; seine Auflöslichkeit in Wasser wird durch Essigsäure nicht viel vermehrt; seine Auflösung in Ammoniak scheidet es unverändert bei freiwilligem Verdunsten, aber in grösseren Krystallen ab. Es lässt sich in der Wärme nicht sublimiren, sondern zersetzt sich unter Verbreitung eines Geruches nach verbranntem Horn.

Es enthält[1]:

	W. de la Rue. a			*Hinterberger.* b			$C_{18}H_{11}NO_6$
Kohlenstoff	59,36	59,62	59,25	59,85	59,17	59,09	59,67
Wasserstoff	6,41	6,18	6,29	6,25	6,23	6,25	6,08
Stickstoff	7,62	7,71	,,	7,89	7,87	,,	7,73
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	26,52
							100,00.

Die Auflösung des Tyrosin in den verdünnten Mineralsäuren scheidet beim Abdampfen die Substanz in unverändertem Zustand wieder ab.

Concentrirte Salzsäure verändert das Tyrosin nicht.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Tyrosin in eine gepaarte Säure, deren Neutralsalze eine charakteristische Reaction auf Eisenchlorid zeigen. Um letztere zu erhalten, bringt man einige Milligramm Tyrosin auf ein Uhrglas und befeuchtet sie mit einem oder zwei Tropfen Schwefelsäure, man bedeckt die Mischung und lässt sie eine halbe Stunde lang stehen; hierauf verdünnt man mit Wasser, sättigt in der Wärme durch kohlensauren Kalk und filtrirt; wenn man zur filtrirten Flüssigkeit säurefreies Eisenchlorid setzt, entsteht sogleich eine intensiv violette Färbung, ähnlich der, welche man durch dasselbe Reagens mit Saticylhydrür erhält.

Wenn man gewöhnliche Salpetersäure auf Tyrosin giesst, löst es sich leicht mit gelber Farbe und nach einigen Augenblicken entwickeln sich rothe Dämpfe, während sich zu gleicher Zeit salpetersaures Nitrotyrosin (§ 2433) als gelbes krystallinisches Pulver abscheidet. Die Auflösung liefert beim Abdampfen Krystalle von Oxalsäure. Wenn man kochende Salpetersäure auf Tyrosin wirken lässt, so erhält man kein gelbes Pulver und beim Abdampfen erhält man nur Oxalsäure (Strecker).

Wenn man Tyrosinlösung mit der Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd kocht, so fallen rothe Flocken nieder, während zugleich die überstehende Flüssigkeit völlig klar eine intensiv rosenrothe Farbe annimmt; in der Ruhe setzt die Flüssigkeit von Neuem rothe Flocken ab, welche stark am Glase haften, und wird endlich farblos. Salpetersäure zerstört die rothe Substanz in der Wärme leicht und

1) a Tyrosin aus Cochenille; b aus Horn mit verdünnter Schwefelsäure.

die Färbung erscheint auch bei nachfolgender Neutralisation der Flüssigkeit nicht mehr. Man darf daher keine allzu saure Quecksilberlösung anwenden, wenn man die angegebene Färbung erhalten will. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man noch eine sehr deutliche rosenrothe Färbung wahrnimmt, wenn man mit einer kalt gesättigten Tyrosinlösung arbeitet (welche $^1/_{930}$ Tyrosin enthält), nachdem man sie mit ihrem mehrfachen Volum Wasser verdünnt hat [1]).

§ 2433. Das *Nitrotyrosin* [2]), $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6$, erhält man in Verbindung mit Salpetersäure durch Einwirkung dieser Säure auf Tyrosin.

Man isolirt das Nitrotyrosin, wenn man seine Silberverbindung durch Schwefelwasserstoff abscheidet. Die filtrirte Flüssigkeit liefert beim Abdampfen hellgelbe Krystalle, welche man unter dem Mikroskop als sternförmig gruppirte Nadeln erkennt; sie geben die Reaction der Salpetersäure auf schwefelsaures Eisenoxydul und Schwefelsäure nicht, aber sie explodiren, wenn man sie mit etwas Kali erhitzt.

Das *Silbernitrotyrosin* scheint $C_{18}H_9Ag(NO_4)NO_6$, $C_{18}H_8Ag_2(NO_4)NO_6$ zu sein. Man erhält es durch Auflösung des salpetersauren Nitrotyrosin in verdünntem Ammoniak und Zusatz von salpetersaurem Silber; es entsteht so in der Kälte ein gelber amorpher Niederschlag, welcher beim Kochen roth wird und bei Ueberschuss von Ammoniak schmutzig braun. Dieser Niederschlag ist in Ammoniak und Salpetersäure auflöslich und explodirt leicht in der Wärme.

Es enthält:

	Strecker.		Berechnet
Kohlenstoff	28,42	28,08	27,94
Wasserstoff	2,32	2,37	2,20
Silber	41,56	„	41,92.

Das *chlorwasserstoffsaure Nitrotyrosin* erscheint in gelben Nadeln, welche man durch Zersetzung der vorhergehenden Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure erhält.

Das *salpetersaure Nitrotyrosin*, $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6$, NO_5HO. Wenn man das Tyrosin in Wasser bringt und tropfenweise Salpetersäure zusetzt, so löst es sich auf und ein neuer Zusatz von Salpeter-

1) Reinhold Hoffmann, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVII. 123.
2) Strecker (1850), a. a. O.

säure bewirkt sodann eine gelbe Färbung, ohne dass sich Gas entwickelt. Wenn man aufhört, Salpetersäure zuzusetzen, sobald sich die Flüssigkeit gelb färbt, so scheidet sich salpetersaures Nitrotyrosin nach einigen Stunden in der Form eines gelben Pulvers ab; dasselbe erscheint unmittelbar, wenn man die Glaswände mit einer Glasröhre reibt. Die Flüssigkeit, mit Hilfe des Filters von dem Pulver getrennt, lässt kaum einen Rückstand.

Dieses Pulver ist krystallinisch, wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, krystallisirt beim Erkalten in kleinen Blättchen von gewöhnlich brauner, fast Bronzefarbe, aber hellgelb als Pulver. Es löst sich auch in Alkohol, namentlich in der Wärme, aber nicht so gut als in Wasser. Die Auflösungen besitzen eine saure Reaction, eine gelbliche Farbe und einen bittern Geschmack.

Das salpetersaure Tyrosin ergab bei der Analyse:

	Strecker.		Berechnet.
Kohlenstoff	37,54	37,56	37,55
Wasserstoff	4,04	4,06	4,05
Stickstoff	14,37	,,	14.37
Sauerstoff	,,	,,	44.03
			100,00.

Ammoniak und Kali lösen diesen Körper leicht auf mit intensiv rother Farbe.

Die wässrige Auflösung des salpetersauren Nitrotyrosin mit Ammoniak giebt mit essigsaurem Blei einen orangegelben, mit essigsaurem Kupfer einen grünlich gelben, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen grünlich weissen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen hellgelben und mit salpetersaurem Silber einen gelben Niederschlag. Wenn man das salpetersaure Nitrotyrosin in Wasser auflöst und einen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Schwefelsäure zusetzt, so erhält man die Reaction der Salpetersäure.

Das *schwefelsaure Nitrotyrosin* ist krystallisirt und wird erhalten durch Zersetzung von salpetersaurem Tyrosin durch Schwefelsäure und Abdampfen der Auflösung.

Unbestimmte Stickstoffverbindungen.

§ 2434. Der *Farbstoff der Blätter*[1] (das *Chlorophyll*, *Viridin*, *Blattgrün*), dem die Blätter und andern grünen Theile der

1) Berzelius, Ann. der Chem. u. Pharm. XXI. 257 u. 262; XXVII. 296. —

Pflanzen ihre Färbung verdanken, lässt sich nach Berzelius durch Aether ausziehen; wird die ätherische Lösung abgedampft, so liefert sie einen Absatz, den man in absolutem Alkohol aufnimmt; die alkoholische Auflösung wird dann zur Trockne abgedampft, in concentrirte Salzsäure aufgenommen, filtrirt und durch Wasser gefällt; der Niederschlag wird mit siedendem Wasser gewaschen, mit Kalilauge gereinigt und die Auflösung mit Essigsäure übersättigt, welche das Chlorophyll in der Form grüner Flocken fällt.

Verdeil isolirt das Chlorophyll, indem er es aus einer siedenden alkoholischen Auflösung durch eine kleine Menge Kalkwasser fällt: die Flüssigkeit wird dadurch farblos, der Alkohol hält Fett zurück, während der Kalk sämmtlichen Farbstoff fällt; dieser wird alsdann mittelst Salzsäure und Aether vom Kalk getrennt, welcher den Farbstoff auflöst und damit eine gefärbte Schichte an der Oberfläche der Flüssigkeit bildet. Durch Verdampfung des Aethers erhält man das Chlorophyll in reinem Zustand.

Nach Schultze bildet das Chlorophyll auch den Farbstoff mehrerer grüner Thiere, welche in Seeen und Gräben leben, wie die Polypen, Turbellarien und Infusorien (*Hydra viridis, Vortex viridis, Mesostomum viridatum, Derostomum coecum, Stentor polymorphus, Ophrydium versatile, Bursaria vernalis*).

Das Chlorophyll erscheint als dunkelgrünes, erdiges Pulver, unveränderlich an der Luft, unschmelzbar, verträgt eine Temperatur von 200° ohne Zersetzung; eine höhere Temperatur zerstört es. Es ist unlöslich in Wasser, selbst in kochendem; Alkohol löst es leicht, Aether weniger gut.

Mulder drückt das Chlorophyll durch die Formel $C_{18} H_9 NO_8$ aus, welche der Controle entbehrt.

Nach Verdeil hätte das Chlorophyll grosse Aehnlichkeit mit dem Farbstoff des Blutes, und, wie dieser, enthielte es eine bedeutende Menge Eisen.

Concentrirte Säuren und Alkalien lösen das Chlorophyll mit grüner Farbe; Alaunauflösung fällt es aus seinen Auflösungen. Wasserstoff im Augenblicke des Freiwerdens entfärbt es wie blauen Indig (Mulder).

Verdeil, Compt. rend. de l'Acad. XXXIII. 689. — Schultze, ebd. XXXIV. 683. — Mulder, Ann. der Chem. u. Pharm. LII. 421.

Berzelius unterscheidet drei Abänderungen des Chlorophylls; die eine löse sich in Alkohol mit blauer Farbe.

Mit dem Namen *Erythrophyll* hat man jene Substanz bezeichnet, welcher die Blätter der Bäume ihre rothe Färbung im Herbste verdanken. Sie ist in Wasser und Alkohol auflöslich; in Alkalien löst sie sich mit brauner Farbe auf; die Bleisalze fällen sie mit schön grüner Farbe.

§ 2434ᵃ. Die *Farbstoffe der Blüten* [1]). Wir besitzen nur sehr unvollständige Kenntnisse über diese Farbstoffe.

Fremy und Cloëz unterscheiden deren drei: das *Cyanin*, eine blaue oder rosenrothe Substanz; das *Xanthin*, eine gelbe, in Wasser unlösliche, und das *Xantheïn*, eine gelbe, in Wasser lösliche Substanz. Diese drei Substanzen können im Zustande der Reinheit und noch öfter durch ihre Beimengungen die Farben hervorbringen, welche die meisten Blumen zeigen.

α. Das *Cyanin* kann man durch siedenden Alkohol aus den Blumenblättern der Kornblumen, Veilchen und der Schwertlilien ausziehen; die Blüte entfärbt sich und die Flüssigkeit nimmt eine schöne blaue Färbung an. Wenn man den Farbstoff eine Zeit lang mit dem Alkohol in Berührung lässt, so bemerkt man, dass die blaue Farbe der Flüssigkeit allmälig verschwindet und bald in eine braungelbe übergeht; der Farbstoff hat in diesem Falle eine wirkliche Reduction durch die fortgesetzte Einwirkung des Alkohol erlitten, kann aber seine ursprüngliche Farbe wieder annehmen, wenn man den Alkohol in Berührung mit der Luft verdunstet; man darf jedoch den Alkohol nicht zu lange mit dem Farbstoff in Berührung lassen, sonst würde der alkoholische Auszug seine blaue Färbung durch die Einwirkung des Sauerstoffs nicht wieder annehmen.

Der Rückstand von der Verdampfung des Alkohols wird mit Wasser behandelt, welches eine fette und harzige Substanz abscheidet; die wässrige Auflösung, welche den Farbstoff enthält, wird hierauf mit neutralem essigsaurem Blei gefällt; der Niederschlag von schön grüner Farbe wird mit vielem Wasser gewaschen, dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt; der Farbstoff bleibt im Wasser gelöst; die Flüssigkeit wird vorsichtig im Wasserbad abgedampft, der Rück-

1) Fremy u. Cloëz, Journ. de Pharm. XXV. 249.

stand in absolutem Alkohol aufgenommen und die alkoholische Flüssigkeit durch Aether gefällt, welcher das Cyanin in bläulichen Flocken abscheidet.

Das Cyanin ist nicht krystallisirbar, auflöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; Säuren und saure Salze färben es sogleich roth, Alkalien grün. Es bildet mit Kalk, Baryt, Strontian, Bleioxyd u. s. w. grüne, in Wasser unauflösliche Verbindungen.

Leicht oxydirbare Substanzen, wie schweflige Säure, phosphorige Säure, Alkohol, wirken darauf und entfärben es; durch die Einwirkung von Sauerstoff nimmt es seine Färbung wieder an.

Die rothen und rosenrothen Blumen verdanken gleichfalls dem Cyanin ihre Färbung unter Mitwirkung einer Säure. Man sieht nicht selten rosenrothe Blüten, wie die Malven, beim Verwelken eine blaue und dann eine grüne Farbe annehmen; diese Veränderung rührt von der Zersetzung einer stickstoffhaltigen Substanz her, welche Ammoniak entwickelt, in dessen Berührung das Cyanin eine blaue oder grüne Farbe annimmt. Die scharlachrothen Blüten enthalten ausser dem Cyanin auch Xanthin.

β. Das *Xanthin* ist ein gelber, in Wasser unauflöslicher Farbstoff. Man kann es aus der grossen Sonnenblume darstellen; man behandelt dieselbe zu diesem Zweck mit kochendem absolutem Alkohol, welcher in der Wärme den Farbstoff auflöst und beim Erkalten fast vollständig wieder abscheidet. Die Ausscheidung, welche man dadurch erhält, enthält eine fette Substanz, welche man durch Erhitzen mit einer kleinen Menge Alkali beseitigt; der Farbstoff löst sich in der Seife; man fällt diese durch eine Säure und behandelt den Niederschlag mit kaltem Alkohol, welcher das Xanthin zurück lässt.

Es ist von schön gelber Farbe, in Wasser unauflöslich, löslich aber in (warmem?) Alkohol und Aether, welche es goldgelb färben. Es scheint unkrystallisirbar zu sein und zeigt die allgemeinen Eigenschaften der Harze.

In verschiedenen Verhältnissen mit dem durch die Pflanzensäfte mannichfaltig modificirten Cyanin ertheilt das Xanthin den Blüten die orange-, scharlach- und tief rothen Färbungen.

γ. Das *Xanthein* ist ein gelber, in Wasser löslicher Farbstoff. Um ihn zu erhalten, behandelt man die Blütenblätter der gelben

Dahlien mit Alkohol; dieser löst das Xanthein rasch, sowie fette und harzige Körper; die Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, welches die fetten und harzigen Theile fällt; die so erhaltene Flüssigkeit wird gleichfalls eingetrocknet und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt; die alkoholische Auflösung wird mit Wasser verdünnt und mit neutralem essigsaurem Bleioxyd behandelt, welches den Farbstoff fällt; das Bleisalz wird hierauf durch Schwefelsäure zersetzt; das Xanthein bleibt im Wasser gelöst; es wird sodann durch Alkohol gereinigt.

Das Xanthein ist auflöslich in Wasser, Alkohol und Aether, krystallisirt aber aus keinem dieser Lösungsmittel. Die Alkalien ertheilen ihm eine sehr gesättigt braune Farbe. Sein Färbungsvermögen ist beträchtlich; es erzeugt auf den verschiedenen Geweben gelbe Töne, denen die Lebhaftigkeit nicht fehlt.

Die Säuren heben die braune Färbung durch die Alkalien wieder auf.

Das Xanthein verbindet sich mit den meisten Metallbasen und bildet damit gelbe oder braune unlösliche Lacke.

§ 2435. Der *Farbstoff des Blutes*[1]. — Die Blutkügelchen verdanken ihre Färbung einer eigenthümlichen Substanz, welche Chevreul zuerst mit dem Namen *Hämatosin* bezeichnete. Diese Substanz ist stets innig gemengt mit einer Eiweisssubstanz.

Berzelius stellt diesen Farbstoff auf folgende Weise dar: Man mischt das frisch aus der Ader gelassene Blut mit ungefähr seinem vierfachen Volum concentrirter Glaubersalzlösung und bringt das Gemenge auf ein gleichfalls mit concentrirter Glaubersalzlösung befeuchtetes Filter. Dann kocht man die Blutkügelchen mit Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, so lange sich die Flüssigkeit färbt; man versetzt nun die noch warmen Flüssigkeiten mit Ammoniak, lässt einige Zeit absetzen und sondert den Niederschlag durch ein Filter; die filtrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt. Das Hämatosin schlägt sich in dem Maasse nieder, als das Ammoniak verdunstet; man sammelt es auf einem Filter und behandelt es mit Aether, um das etwa vorhandene Fett zu entfernen.

---

1) Lecanu, Ann. de Chim. et de Phys. XLV. 5. — Berzelius, Lehrb. der Chemie, 3. Aufl. IX. 68. — Mulder, Journ. f. prakt. Chem. XVII. 322; XXXII. 195.

Nach Lehmann liefert dieses Verfahren nur ein durch die Einwirkung des Sauerstoffs modificirtes Hämatosin, und es wurde es, wie es in den Blutkügelchen enthalten ist, noch gar nicht für sich in reinem Zustande dargestellt.

Das auf vorstehende Weise erhaltene Hämatosin ist ein dunkelrother, geruch- und geschmackloser Körper, in Wasser, Alkohol und Aether für sich nicht, wohl aber dann darin auflöslich, wenn diese Flüssigkeiten mit einer kleinen Menge Ammoniak, Kali oder Natron versetzt werden. Terpentinöl und Leinöl lösen das Hämatosin gleichfalls in der Wärme (Mulder). Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es nicht auf.

Bei der Analyse des Hämatosin hat man folgende Zahlen erhalten:

	Mulder.			$C_{44} H_{22} N_3 O_6 Fe$ (?)
Kohlenstoff	65,58	65,29	64,84	65,35
Wasserstoff	5,30	5,27	5,28	5,44
Stickstoff	10,54	10,39	10,57	10,40
Sauerstoff	,,	,,	,,	11,88
Eisen	6,73	6,81	6,51	6,93
				100,00.

Die Gegenwart des Eisens unter den Elementen des Hämatosin ist merkwürdig.

Das Hämatosin in alkalischer Auflösung liefert mit den Salzen des Silbers, Kupfers und Bleies unauflösliche Verbindungen.

Wenn man das Hämatosin in feines Pulver verwandelt, in concentrirte Schwefelsäure bringt, diese dann mit Wasser verdünnt und das Ganze einige Tage sich selbst überlässt, so entwickeln sich Blasen von Wasserstoffgas und die Flüssigkeit enthält dann schwefelsaures Eisenoxydul. Wenn man diese Behandlung mit dem Farbstoffe wiederholt, so verliert er zuletzt sein Eisen vollständig. (Er liefert dann bei der Analyse Kohlenstoff 69,22; Wasserstoff 5,92. Mulder drückt diese Zahlen durch die Formel $C_{44} H_{22} N_3 O_6$ aus, welche Hämatosin minus Eisen darstellt.)

Wenn man Hämatosin in Wasser bringt und Chlor hinein leitet, so erhält man weisse Flocken, frei von Eisen, aber viel Chlor enthaltend. (Nach Mulder: Kohlenstoff 36,83; Wasserstoff 3,01; Stickstoff 5,86; Chlor 29,49. Diese Zahlen entsprechen $C_{44} H_{22} N_3 O_6$, $6 ClO_3$.)

§ 2435[a]. Der Name *Hämatoïdin*[1]) wurde von Virchow den Krystallen gegeben, welche zuerst von Everard Home in in's Zellgewebe eines lebenden Thieres ausgetretenem Blute beobachtet wurden; man findet sie fast stets in ähnlichen Ergüssen vier bis zwanzig Tage nach der Hämorrhagie. Es sind mikroskopische Nadeln oder schiefe rhomboïdische Prismen (Rhombenwinkel = 118°), sie sind hart, zerbrechlich, lebhaft orangeroth, schwerer als Wasser, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure. Ammoniak löst sie rasch auf mit amaranthrother Farbe, wenn die Auflösung concentrirt ist; die Auflösung geht bald in's Safrangelbe über und wird endlich bräunlich.

Die Krystalle enthalten:

	Riche u. C. Robin.		$C_{14}H_9NO_3$ (?)
Kohlenstoff	65,05	65,85	64,12
Wasserstoff	6,37	6,47	6,87
Stickstoff	10,51	,,	10,69
Sauerstoff	,,	,,	18,32
			100,00.

Die Krystalle geben kaum eine Spur Asche.

Kali und Natron schwellen sie an und lösen sie etwas, doch weit weniger als Ammoniak; die Auflösung ist röthlich. Salpetersäure löst sie ziemlich schnell; Salzsäure löst sie wenig. Schwefelsäure löst sie nicht auf; sie färbt sie tiefer und nimmt selbst eine grüne Färbung an, wenn Spuren von Eisenverbindungen und von Alkalien die Krystalle noch begleiten.

§ 2436. *Farbstoffe der Galle*[2]). — Berzelius nimmt die Existenz mehrerer Farbstoffe in der Galle an, deren chemische Natur noch lange nicht bekannt ist.

α. Das *Biliverdin* oder der grüne Farbstoff wurde in der Rindsgalle gefunden; es entsteht durch Oxydation des braunen Farbstoffes.

1) Everard Home (1830), A short tract on the formation of tumors, London. — Virchow, Arch. f. patholog. Anat. u. Physiol. 1847, II. 379; III. 407. — C. Robin, Compt. rend. de l'Acad. XLI. 506.

2) Berzelius, Lehrb. der Chem. IX. 281. Ann. der Chem. u. Pharm. XLIII. 1. Journ. f. prakt. Chem. XXVII 153. — Simon, medizin. analyt. Chem. I. 333. — Plattner, Ueber die Natur der Galle; Heidelberg 1845, S. 101. — Schmid, Archiv d. Pharm. XLI. 291. — Scherer, Ann. der Chem. u. Pharm. LIII. 377; LVII. 133. — Heintz, Ann. v. Poggend. LXXXIV. 106. Lehrb. der Zoochemie, S. 785.

Heintz scheidet ihn ab, indem er die Gallensteine durch kochenden Alkohol und Aether erschöpft, den unlöslichen Rückstand mit Salzsäure behandelt, die braune Substanz in einer verdünnten Sodalösung auflöst und die Flüssigkeit dem Zutritt der Luft überlässt, bis sie keinen Sauerstoff mehr absorbirt. Der braune Farbstoff verwandelt sich dabei in dunkelgrüne, fast schwarze Flocken.

In trocknem Zustande ist das Biliverdin geruch- und geschmacklos, schmilzt in der Wärme nicht und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Bildung von vieler, schwer zu verbrennender Kohle. Kaltes Wasser löst es nicht, kochendes nimmt eine schwach grünliche Färbung davon an, Alkohol löst es mit dunkelgrüner Farbe. Aether löst es nicht auf. Die ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen es leicht mit grüner Farbe; Säuren fällen aus der Auflösung grüne Flocken.

Es enthält:

	Heintz.	$C_{16}H_9NO_5$ (?)
Kohlenstoff	60,04	60,38
Wasserstoff	5,84	5,66
Stickstoff	8,53	8,80
Sauerstoff	25,59	25,16
		100,00.

Wenn man das Biliverdin in alkoholischer oder alkalischer Auflösung mit einem Ueberschuss von Salpetersäure behandelt, welche etwas salpetrige Säure enthält, so wird es anfangs blau, dann violett, roth und zuletzt gelb.

Das Biliverdin bildet mit Baryt eine grüne, amorphe Verbindung, nicht ganz unlöslich in Wasser, welche 27,3 Proc. Baryt enthält.

β. Das *Bilipheïn* oder der braune Farbstoff findet sich in der Galle und im Nahrungskanal; von ihm haben die Excremente ihre braune Farbe. Es kommt auch im Blut, im Serum, Urin und andern Flüssigkeiten des kranken Organismus vor; auch die gelbe Farbe der Haut und der Hornhaut des Auges in der Gelbsucht rührt gleichfalls von derselben Substanz her. Heintz zieht es aus den Gallensteinen, welche oft ausschliesslich daraus bestehen, indem er sie mit Aether, Alkohol und kochendem Wasser erschöpft, den Rückstand mit Salzsäure, dann mit Wasser wäscht, in schwacher Sodalösung auflöst und abermals durch Säure fällt. Man muss dafür sorgen, so

lange die Substanz gelöst ist, sie vor der Berührung mit Luft zu schützen, damit sie sich nicht in Biliverdin verwandle; es ist deshalb gut, in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zu arbeiten. Trotz dieser Vorsichtsmassregeln ist es nicht immer möglich, eine theilweise Veränderung zu verhindern.

Frisch gefällt bildet das Bilipheïn einen braunen, amorphen Niederschlag, den das Austrocknen dunkler macht. Es ist unschmelzbar, unlöslich in siedendem Wasser, auflöslich in siedendem Alkohol; die alkoholische Auflösung wird an der Luft allmälig grün. Kochende Salzsäure löst das Biliphein nur in kleiner Menge, indem sie sich blau damit färbt; ein Ueberschuss von Ammoniak ertheilt der salzsauren Auflösung eine grünlich gelbe Färbung und diese Färbung geht durch Salpetersäure unmittelbar in Roth über.

Das Biliphein enthält:

	Heintz.	$C_{32} H_{18} N_2 O_9$ (?)
Kohlenstoff	60,88	61,94
Wasserstoff	6,05	5,80
Stickstoff	9,12	9,03
Sauerstoff	,,	23,23
		100,00.

Die caustischen und kohlensauren Alkalien lösen das Biliphein mit bräunlichgelber Farbe, Baryt und Kalk geben damit unlösliche Verbindungen. Die ammoniakalische Auflösung wird durch Chlorbaryum und Chlorcalcium in braunen Flocken gefällt.

Wenn man das Biliphein in sehr verdünnter Kalilösung auflöst und die Flüssigkeit mit etwas Chlorwasserstoffsäure ansäuert, so nimmt sie schnell eine grüne Färbung an. Wenn man hierauf Salpetersäure tropfenweise zusetzt, so erhält man eine schön blaue Färbung, welche lange anhält.

Wenn man Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, zu einer verdünnten, wässrigen, alkalischen Auflösung von Biliphein setzt, so bemerkt man der Reihe nach eine Nuancirung in verschiedenen Farben: zuerst wird die Flüssigkeit grün, dann blau, violett, roth und endlich gelb.

Dem Luftzutritt ausgesetzt, oxydirt sich die alkalische Auflösung des Biliphein und die Säuren fällen nun Biliverdin.

γ. Das *Bilifulvin* ist ein dritter Farbstoff, dessen Existenz Berzelius in eingedickter Ochsengalle annimmt. Es ist gelb, leicht lös-

lich in Wasser, röthet Lackmus und scheint das Kalk- oder Natron-salz einer eigenthümlichen Säure zu sein.

§ 2437. *Farbstoffe des Urins*[1]. — Man besitzt nur sehr unvollkommene Angaben über die chemische Natur der Farbstoffe des Urins: nach Lehmann enthält die eine dieser Substanzen (*Urhämatin*) Eisen, absorbirt begierig Sauerstoff und nähert sich auch noch durch andere Eigenschaften dem Hämatosin des Blutes; es ist vielleicht nichts als ein Umwandlungsproduct desselben. In gewissen Krankheiten verwandeln sich die Farbstoffe des Urins auf sichtbare Weise.

Scherer hat mehrere Farbstoffe des Urins beschrieben und analysirt; da er jedoch nur mit Gemengen arbeitete, so wäre es unnütz seine Resultate anzuführen.

§ 2438. Der *Farbstoff des Auges*[2]. — Eine schwarze Substanz, *Melanin* genannt, verbreitet sich in einer abgegrenzten Schichte über die innere Oberfläche der Netzhaut. Es bedeckt auch die Gefässe und Nerven beim Frosch und andern Amphibien. Dieselbe Substanz scheint das schwarze Pigment der Luftröhrenganglien, des Lungengewebes, des Malpighi'schen Netzes der Negerhaut, der melanotischen Geschwülste etc. zu sein.

Es ist eine schwarze, in Wasser, Alkohol und Aether unauflösliche Masse. Aetzkali löst es langsam unter Entwicklung von Ammoniak; Salzsäure fällt die Auflösung in braunen Flocken. Es liefert Asche, welche Chlornatrium, phosphorsauren und kohlensauren Kalk sowie Eisenoxyd enthält.

Scherer fand darin als organische Elemente:

Kohlenstoff	57,54	58,04
Wasserstoff	5,98	5,98
Stickstoff	13,77	13,77
Sauerstoff	22,71	22,21
	100,00	100,00.

Die Gegenwart des Eisens in dieser Substanz und die Natur der Theile, worin man diesen Farbstoff findet, scheinen anzudeuten, dass

---

1) Scherer, Ann. der Chem. u. Pharm. LVII. 180. — Heller, Archiv. 1844. S. 161; 1846, S. 19 u. 536.

2) Berzelius, Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. IX. 522. — Scherer, Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 63. — Heintz, Arch. f. patholog. Anat. III. 477. Lehrb. der Zoochemie, S. 811.

r aus einer chemischen Umwandlung des Hämatosin hervorgeht Lehmann).

§ 2439. *Chitin*[1]) (oder *Entomaderm*) wurde von Odier jene rganische Substanz genannt, woraus die Flügeldecken und Tegumente der Insecten und die Schilder der Crustaceen bestehen.

Man erhält es, wenn man die Flügeldecken der Maikäfer successive mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Alkalien durch ochen erschöpft; der nicht mehr angreifbare Rückstand behält vollommen die Gestalt der Flügeldecken.

Fremy verfährt auf folgende Weise: die verschiedenen Theile les Tegumentenskelets eines Krustenthiers werden zuerst kalt mit erdünnter Salzsäure behandelt, um die Kalksalze vollständig auszuiehen, welche sich an der Oberfläche derselben befinden; man wäscht mit destillirtem Wasser und kocht sie mehrere Stunden mit Kalilösung, welche die adhärirenden Eiweisssubstanzen auflöst, ohne eine Wirkung auf das Chitin auszuüben. Dieses wird von Neuem mit destillirtem Wasser gewaschen und dann mit Alkohol und Aether gereinigt.

Das so erhaltene Chitin ist fest, durchscheinend, von hornartigem Aussehen und unauflöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren und verdünnte Alkalien haben keine Wirkung darauf.

Die Chemiker sind über die Zusammensetzung des Chitin nicht einig. Schmidt und Lehmann betrachten es als stickstoffhaltig; Fremy findet es stickstofffrei und legt ihm die Zusammensetzung der Cellulose bei.

Die Analysen haben ergeben:

	Schmidt. (Mittel von 11 Analysen.)	*Lehmann.*	*Fremy.*		Zusammensetzung der Cellulose.
Kohlenstoff	46,64	46,73	43,3	43,4	44,4
Wasserstoff	6,60	6,59	6,6	6,7	6,2
Stickstoff	6,56	6,49	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	49,4
					100,0

1) Odier, Mém. de la Soc. d'hist. natur. de Paris I. — Lassaigne, Journ. de Chim. méd. IX. 379. Compt. rend. de l'Acad. XVI. 1087. — Payen, Compt. rend. de l'Acad. XVII. 227. — Schmidt, Zur vergleich. Physiol. der wirbell. Thiere, 1845, S. 32. Ann. der Chem. u. Pharm. LIV. 298. — Lehmann, Jahresber. der ges. Med., 1844, S. 7. — Fremy, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XLIII. 94.

Fremy's Resultate erscheinen mir um so wahrscheinlicher, als das Chitin bei der trocknen Destillation keine ammoniakalischen Producte, sondern eine saure Flüssigkeit lieferte, welche Essigsäure und empyreumatisches Oel enthält. Es ist daher wahrscheinlich, dass die deutschen Chemiker mit Chitin gearbeitet haben, welches von stickstoffhaltigen, eiweissartigen Substanzen nicht vollkommen gereinigt war [1]).

Concentrirte Säuren zersetzen das Chitin, lösen es auf und verwandeln es in eine unkrystallinische Säure, ohne Glucose zu liefern. Rauchende Salpetersäure verwandelt es nicht in ein schiessbaumwolleartiges Product; kochende Salpetersäure verwandelt es zuletzt in Oxalsäure (Fremy).

§ 2439ᵃ. Das *Glairin* oder *Baregin* [2]). — Die warmen Schwefelquellen halten eine stickstoffhaltige Substanz in Lösung, deren Existenz sich leicht durch den Geruch nach verbranntem Horn und durch die ammoniakalischen Dämpfe constatirt, welche man beobachtet, wenn man das Wasser verdampft und den Rückstand verbrennt.

Getrocknet, ist diese stickstoffhaltige Substanz ohne Geruch und zeigt ein hornartiges Aussehen; aufs Neue mit Wasser in Berührung gebracht, wird sie schleimig. Wasser, Alkohol, Terpentinöl, verdünnte Säuren und Alkalien lösen sie in der Kälte in kleiner Menge, in grösserem Verhältniss beim Erhitzen. Aether löst sie nicht.

Man hat das Glairin mit dem Albumin und Leim verglichen, allein die Analysen von Bouis zeigen, dass diese Substanzen in ihrer Zusammensetzung weit davon entfernt sind. Alle Proben von Glairin, welche Bouis untersuchte, haben ihm 30 bis 35 Proc. Asche ergeben und überdies wesentlich aus Kieselsäure bestehend.

Die Zahlen, welche Bouis gefunden, sind:

Kohlenstoff	48,69	44,06	48,20
Wasserstoff	7,70	6,69	6,95
Stickstoff	8,10	5,57	5,60
Asche	30,22	35,00	40,70.

1) Leyer u. Köller haben Tyrosin u. Leucin aus den Flügeldecken der Maikäfer erhalten.

2) Vauquelin, Ann. de Chim. XXXIX. 173. — Anglada, Memoires, Paris 1837—1838. — Bonjean, Journ. de Pharm. XV. 321. — Bouis, Compt. rend. de l'Acad. XLI. 116.

Schwefel findet man unter den Elementen des Glairins nicht.

Freiwillige Zersetzung der Stickstoffsubstanzen. Erscheinungen der Gährung und Fäulniss.

§ 2440. Man glaubte lange Zeit, die Thiersubstanzen und Pflanzensäfte zersetzten sich und faulten von selbst, auf freiwillige Art und ohne Dazwischenkunft irgend eines chemischen Agens, sobald sie des Lebens beraubt oder dem Einflusse der Vegetation entzogen sind; allein man hatte die Wirkung nicht in Rechnung gebracht, die der atmosphärische Sauerstoff, welcher mit allen Körpern in Berührung ist, nothwendiger Weise auf ihre Bestandtheile ausübt. Dieser Sauerstoff ist in der That die erste Ursache aller Erscheinungen der Gährung und Fäulniss.

Die Pflanzensäfte, der Traubensaft, das Blut, die Milch, das Fleisch der Thiere und im Allgemeinen alle organischen Flüssigkeiten, welche die Eigenschaft haben, zu verderben, zu gähren oder zu faulen, enthalten stickstoffhaltige Bestandtheile (Albumin, Fibrin, Caseïn), welche der Sauerstoff der Luft sogleich angreift, wenn er ihnen unter den entsprechenden Bedingungen begegnet. Diese stickstoffhaltigen Theile gehen dann in den Zustand der *Fermente* über.

Eine grosse Zahl von Thatsachen weisen diese Wirkung des Sauerstoffs nach.

Wenn man frisch aus dem Blut abgeschiedenes Fibrin noch feucht in Sauerstoffgas stehen lässt, so verschwindet der Sauerstoff allmälig und an seine Stelle tritt Kohlensäure. Alle Albuminsubstanzen, vegetabilische und thierische, verhalten sich auf ähnliche Weise, wenn sie in feuchtem Zustande mit Sauerstoff zusammentreffen.

Wenn man Pflanzensäfte bei gelinder Wärme und Luftzutritt abdampft, so verändert er sie allmälig, es entsteht ein schwarzer oder brauner Absatz, wenig oder nicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, welcher den Namen *Extractivstoff* erhalten hat. Die *Gartenerde* und der *Humus* sind gleichfalls die Producte der Einwirkung der Luft auf gewisse feste Pflanzenstoffe.

Nach den Versuchen von Th. v. Saussure [1]) verwandelt das Holz, die Baumwolle, Seide, Gartenerde in feuchtem Zustand den Sauerstoff, welcher sie umgiebt, in Kohlensäure.

---

1) Th. v. Saussure, Biblioth. univ. de Genève LVI. 130.

Die der Veränderung am meisten ausgesetzten Pflanzensäfte erhalten sich vollkommen unter Abschluss der Luft; selbst Fleisch jeder Art, die am meisten dem Verderben unterworfenen Gemüse, wenn man sie in hermetisch verschlossene Gefässe einschliesst, nachdem man sie zuvor bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzt hat, bis sie von Luft befreit sind. So hat man sie nach fünfzehn Jahren von derselben Frische und demselben guten Geschmack gefunden, wie in dem Augenblick, wo man sie eingeschlossen hat.

Gay-Lussac[1]) hat sich durch directe Versuche überzeugt, dass der Traubenmost durchaus den Zutritt der Luft zur Gährung erfordert. Derselbe brachte unberührte Traubenbeeren in ein in Quecksilber umgestürztes, mit Kohlensäure gefülltes Probirglas; nachdem er das Gas so ausgeleert hatte, dass er die Beeren von den geringsten Spuren Luft befreit hatte, zerdrückte er dieselben mittelst eines Glasstabes. Der Saft erhielt sich so ohne die geringste Veränderung; allein sobald man eine einzige Blase Luft eintreten liess, begann sogleich die Gährung; der Saft, anfangs durchsichtig, trübte sich alsdann und schlug eine gelbe Substanz, ähnlich der Weinhefe, nieder. Es ist übrigens wohl bekannt, dass sich getrocknete Trauben erhalten, so lange die Haut der Beere unberührt bleibt, allein sowie die Haut zerplatzt, was z. B. bei Trauben vorkommt, welche am Stocke gelassen, sich dem Regen ausgesetzt finden, dringt die Luft bis in die veränderlichen Theile und dann beginnt die Gährung und Fäulniss.

Man sieht aus diesen Beispielen, dass die freiwilligen Veränderungen der Pflanzen- und Thiersubstanzen, so zu sagen, die Folge von der Wirkung des Sauerstoffs der Luft auf gewisse ihrer Bestandtheile sind.

2441. Fermente. — Die Erscheinungen der in Rede stehenden Zersetzung haben das Merkwürdige, dass nicht allein die sehr veränderlichen Stickstoffsubstanzen dabei zerstört werden, sondern auch die Zersetzung von vielen andern Substanzen nach sich ziehen, welche für sich allein derselben vollkommen widerstehen würden. So erhält sich reines Zuckerwasser unbegrenzt lange ohne Ver-

1) Gay-Lussac's Versuch ist Döpping u. Struve nicht gelungen (Journ. f. prakt. Chem. XLI. 255). — Man vgl. auch die Versuche über den Einfluss der Luft auf die Gährung des Weins: Crasso, Ann. der Chem. u. Pharm. LIX. 359.

änderung; sobald es aber mit Eiweisssubstanzen gemischt wird, welche sich auf dem Wege der Zersetzung befinden (z. B. mit Bierhefe), gähren die Zuckermoleküle, d. h. sie unterliegen ihrerseits einer Umwandlung, deren Wirkung in der Bildung von Alkohol und Kohlensäure besteht; der Zucker wird daher in derselben Zeit zerstört wie die Stickstoffsubstanz. Ebenso ist es mit der Cellulose, aus der die Pflanzenfaser besteht: befreit von allen fremden Substanzen, ist sie völlig unveränderlich an der Luft; allein so wie sie in den Pflanzentheilen vorkommt, wo sie von Stickstoffsubstanzen durchdrungen ist, da ist sie in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit fähig zu faulen, d. h. eine langsame Verbrennung zu erleiden.

Hiernach muss man bei den sogenannten freiwilligen Zersetzungen unterscheiden zwischen Ferment oder dem Agens, welches sie hervorruft durch die Wirkung seiner eigenen Veränderung, und der gährungs- oder fäulnissfähigen Substanz, welche eine Umwandlung durch ihre Berührung mit dem Ferment erleidet. Diese Uebertragung des Zersetzungszustandes wird nicht durch die Verwandtschaft der Elemente des Ferments zu den Elementen der mit ihm in Berührung befindlichen Substanz hervorgerufen, wie die gewöhnlichen chemischen Processe; bei der Gährung des Zuckers z. B. drückt die Summe der Producte (Alkohol und Kohlensäure) genau die Summe der Zuckerelemente aus.

Einige Chemiker, Berzelius unter andern, erklären diesen Umstand, indem sie dem Ferment eine eigenthümliche Kraft, eine *katalytische Wirkung* zuschreiben, welche es fähig mache, durch seine blosse Gegenwart zu wirken, durch seine blosse Berührung und ohne dass seine Elemente in die Zusammensetzung der Zersetzungsproducte eingehen. Diese Erklärung ist offenbar keine; denn alle Körper müssen, um zu wirken, in Berührung kommen; und wenn bei der Gährung die Elemente des Ferments durch ihre Berührung sich nicht mit den Elementen der gährungsfähigen Substanz verbinden, so heisst dies nicht die Erscheinung erklären, welche wir katalytisch nennen, es ist dies weiter nichts, als einen Ausdruck der gewöhnlichen Sprache durch ein griechisches Wort übersetzen: es ist nicht einzusehen, was die Wissenschaft dabei gewinnen soll.

Liebig [1]) erklärt die Erscheinung auf eine weit rationellere

1) Liebig, Traité de Chim. organique, Introduct. à l'édition française, Paris 1840. Lettres sur la Chim., Paris 1847. Nouvelles lettres sur la Chim., Paris 1852.

Weise. Nach ihm befindet sich jede Substanz, welche sich zersetzt oder verbindet, in einem Zustande der Bewegung, ihre Atome sind in einem Zustand der Erschütterung, oder Reibung, Stoss, mechanische Erschütterung genügen schon, um die Zersetzung von vielen Körpern (chlorige Säure, Chlorstickstoff, Knallsilber) zu bewirken, um wie viel mehr muss eine chemische Zersetzung oder die Erschütterung der Atome innig sein, kann sie ähnliche Wirkungen auf gewisse Substanzen ausüben. Man kennt übrigens Körper, welche sich allein unter gewissen Einflüssen nicht zersetzen, aber, in Berührung mit gewissen andern Körpern, welche diesen Einflüssen nicht zu widerstehen vermögen, der Zersetzung unterliegen. So löst sich Platin allein nicht in Salpetersäure, aber legirt mit Silber, löst es sich leicht auf; reines Kupfer wird von Schwefelsäure nicht angegriffen, aber es löst sich darin auf, wenn es mit Zink legirt ist u. s. w. Nach Liebig verhält es sich ebenso mit den Fermenten und gährungsfähigen Substanzen; der Zucker, welcher sich allein nicht verändert, verändert sich, d. h. gährt, wenn er in Berührung ist mit einer auf dem Wege der Veränderung befindlichen Substanz, mit einem Ferment. Jede stickstoffhaltige Substanz kann als Ferment wirken, wenn sie fähig ist, von der Luft einen Einfluss zu erleiden und ihre molekulare Erschütterung andern Substanzen mittheilen kann, welche sich in Berührung mit ihr befinden. Der Sauerstoff der Luft ist also, wie gesagt, das primum movens der Gährungsprocesse; es genügt, dass er den ersten Impuls giebt, damit die Erschütterung der Atome sich von ihm nicht nur auf alle Theile der Stickstoffsubstanz, sondern auch auf andere Substanzen fortpflanze, welche sich in Berührung mit dieser Stickstoffsubstanz befinden; letztere kann sich selbst bei Luftabschluss weiter verändern, wenn sie anders zuvor die zur beginnenden Zersetzung, zur Entwicklung der Bewegung nöthige Zeit der Luft ausgesetzt war.

Unter den stickstoffhaltigen Körpern zeichnen sich vor Allen die Eiweisssubstanzen durch ihre Fähigkeit, die Rolle der Fermente zu spielen, aus; die Wein- und Bierhefe, die Diastase, Käse, Blut, Muskelfleisch, das Emulsin der Mandeln verdanken ihnen die Eigenschaft, Gährung oder Fäulniss in andern Substanzen anzuregen. Alle diese Fermente beginnen damit, sich bei Zutritt der Luft zu verändern; ist aber einmal die Zersetzung eingetreten, so fährt sie auch ohne Beihilfe dieses Agens fort und pflanzt sich auf andere Substanzen über.

Dies erklärt die raschen Veränderungen, welche eine kleine Menge einer gährenden oder faulenden Substanz in vollkommen gesunden Substanzen hervorruft; man begreift so die Wirkung der Bierhefe auf Zuckerwasser, der sauren auf frische Milch, der Resorption des Eiters durch das Blut, der anatomischen Verletzungen und so vieler anderer Einimpfungen thierischer Substanzen, die in einer Gährung begriffen sind und sich in andern Substanzen entwickeln können.

Ein Ferment ist daher, so zu sagen, eine Substanz *sui generis*; es ist dies jeder Körper, welcher sich im Zustande der Zersetzung befindet, und der durch seine Berührung mit einem andern chemische Umwandlungen darin hervorruft. Ein und dasselbe Ferment kann, wenn es verschiedene Stufen der Zersetzung durchläuft, eine verschiedene Wirkung hervorbringen, je nach dem Zustand der Veränderung, worin es sich befindet[1]. So wird die Diastase (§ 2418'), welche Stärkmehl in Dextrin und Glucose zu verwandeln vermag, zur Erzeugung von Milchsäure fähig, wenn sie einige Zeit feuchter Luft ausgesetzt war.

Jeder weiss, dass Bierhefe[2] den Zucker unter gewöhnlichen Umständen in Alkohol und Kohlensäure umwandelt. Wenn man Zucker in zuvor mit Hefe gekochtem und dann filtrirtem Wasser auflöst und die Flüssigkeit einer Temperatur von 30 bis 40° aussetzt, so verwandelt sich der Zucker nicht in Alkohol, sondern er liefert eine klebrige Substanz, welche dem arabischen Gummi gleicht. Wenn man endlich den Zucker in Berührung mit Käse bringt, so entsteht Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff.

Es geht aus allen diesen Thatsachen hervor, dass ein Ferment, in Anbetracht der Eigenschaft, welche es besitzt, in den Substanzen, mit denen es zusammentrifft, die Gährung hervorzurufen, selbst seiner Natur nach, selbst äusserst leicht veränderlich ist und je nach dem Grade seiner Veränderung verschiedene Wirkungen haben kann. Wenn man die Veränderungen studiren will, welche ein Ferment auf einen Körper hervorbringt, muss man demnach stets dem Zustande Rechnung tragen, in welchem man es anwendet, und sich überzeugen, dass es während der Gährung keine Veränderungen erleidet; sonst erhält man, anstatt das Resultat der Wirkung eines einzigen Ferments auf eine organische Substanz zu erzielen, complicirte

---

1) Boutron u. Fremy, Ann. de Chim. et de Phys. [3] II. 257.

2) S. § 984.

Producte einer Reihe von Fermenten, wovon jedes verschieden wirkt.

§ 2442. Die Fermente sind stets ohne regelmässige Gestalt; wie wären sie übrigens auch im Stande, eine solche anzunehmen und zu krystallisiren, da ihre Elemente sich im Zustande eines Kampfes befinden, in einem Zustande der fortwährenden Umwandlung?

Wenn man die Bierhefe unter dem Mikroskop betrachtet, so findet man dieselbe ganz aus Kügelchen oder ovalen Körperchen bestehend, von $^1/_{100}$ Millimeter Durchmesser; oft erscheint ihr Umkreis mit kleinen Anhängseln besetzt; sobald die Gährung im Gang ist, bewegen sich die Kügelchen nach allen Richtungen und, wenn der der Gährung unterworfene Körper mit Eiweisssubstanz gemengt ist, so werden sie grösser und scheinen durch seitliche Anhängsel zu wachsen. Diese Erscheinung hat mehrere Gelehrte bestimmt, die Hefe als ein organisirtes Wesen zu betrachten: Desmazières [1]) betrachtet sie als eine Monade, Mycoderma Cerevisiae; nach Cagniard-Latour, Turpin, Schwann, Mitscherlich [2]) etc. wäre sie eine Art Pflanze, ein Pilz, welcher sich bei der Gährung durch Knospung entwickelt. Mitscherlich unterscheidet an den Hefekügelchen eine feste Hüllensubstanz und eine innere flüssige; er glaubt, dass sich die Kügelchen dadurch vermehren, dass die Hülle jedes Individuums berstet, um den Inhalt auszulassen, welcher sich seinerseits zu einem neuen Kügelchen gestaltet. In der That, wenn man ein aus Malzauszug abgeschiedenes Kügelchen unter dem Mikroskop betrachtet, so bemerkt man nach einiger Zeit an der Wand des Kügelchens eine Art Anschwellung, welche zuerst einen kleinen kaum wahrnehmbaren Punkt, dann allmälig ein Kügelchen bildet, ähnlich dem ursprünglichen; hierauf bringt dieses neue Kügelchen ein anderes hervor und so fort, so dass man nach einigen Tagen eine sehr grosse Anzahl gewöhnlich rosenkranzförmig vereinigter Kügelchen findet. Die Hefe scheint sich dem-

1) Desmazières, Ann. des Scienc. natur. X. 42.

2) Cagniard, Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII. 206. — Turpin, Mémoires de l'Institut. XVII. 93. — Quevenne, vgl. Hefe § 2418 b. — Mitscherlich, Lehrb. der Chem., 4. Aufl., S. 371; Ann. der Chem. u. Pharm. XLVIII. 193. — — Schwann, Poggend. Ann. XLI. 184. — Kützing, Journ. f. prakt. Chem. XI. 390. — Blondeau, Journ. de Pharm. [3] XII. 244. — Wagner, Journ. f. prakt. Chem. XLV. 241. — R. D. Thomson, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIII. 89.

nach zu entwickeln und zu vermehren, wie es eine Reihe von Generationen organisirter Wesen thun würde.

Allein die Bewegung und Entwicklung der Hefekügelchen ist keine Erscheinung des Lebensprocesses; man bemerkt eine ähnliche Bewegung in allen Flüssigkeiten, welche einen festen Körper in Suspension halten, während sie selbst eine chemische Reaction erleiden; und die Zunahme des Volums ist auch nur scheinbar, eine Folge der unmittelbaren Berührung der schon gebildeten Kügelchen mit der Flüssigkeit, welche die zur Erzeugung neuer Kügelchen nöthige Substanz enthält. Natürlich erfolgt die Erzeugung neuer Hefe nicht entfernt, sondern in der unmittelbaren Nähe der schon gebildeten Kügelchen, indem die Nähe dieser Berührung unerlässlich ist, wenn eine Substanz, welche sich in einem Zustande der Veränderung befindet, die Zersetzung einer andern bewirken soll.

Uebrigens haben die Fermente nicht immer die Eigenschaften der Bierhefe; sie können selbstflüssig oder in Auflösung sein (wie z. B. die Diastase) und sie vermehren sich nur in den Substanzen, welche die nöthigen Bestandtheile dazu enthalten. In der Bierhefe beobachtet man die Erzeugung von neuer Hefe, weil sie Eiweisssubstanzen enthält, welche sich allmälig in Hefe umwandeln, während reines Zuckerwasser, mit Hefe in Gährung versetzt, keine neue Hefe erzeugt.

Ohne Zweifel beobachtet man häufig in faulen Substanzen Infusorien oder Schimmel; allein die Gegenwart dieser mikroskopischen Wesen ist ganz zufällig und erklärt sich, wenn man bedenkt, dass das reinste Wasser nie ganz frei davon ist, es müsste denn auf eine Temperatur gebracht sein, welche die Keime zerstört, und vollkommen vor der Berührung mit Luft geschützt sein, welche sie ihm zuführt. Es ist übrigens natürlich, dass die Infusorien sich in faulenden Substanzen vermehren, da diese bei ihrer Zersetzung genau die zur Erhaltung jener Pflanzen und Thiere nöthigen Materialien liefern, welche auf der niedrigsten Stufe der Entwicklung stehen. Die Gegenwart der Insecten und Würmer in einer faulen Substanz beschleunigt natürlich auch die Zersetzung, weil diese Wesen ihre eigenen Excremente, d. h. in Zersetzung begriffene Substanzen darin ablagern, Fermente, deren Thätigkeit sich den schon in Wirksamkeit begriffenen Einflüssen zugesellt.

In keinem Falle sind die organisirten Wesen je die bestimmenden Ursachen der Gährungs- und Fäulnissprocesse; Infusorien, Würmer, Schimmel, Pilze entwickeln sich dabei, weil die schon vor der Zersetzung darin vorhandenen, oder während derselben von aussen zugeführten Keime einen für ihre Entwicklung günstigen Boden finden.

§ 2443. Mehrere Gelehrte sind entgegengesetzter Ansicht. Schwann und einige andere Physiologen nehmen an, dass die freiwilligen Zersetzungen der Pflanzen- und Thiersubstanzen durch gewisse Keime bedingt sind, welche, zuerst in der Atmosphäre verbreitet, sich hierauf in diesen Substanzen ablagern, sich da auf ihre Kosten entwickeln und so ihre Veränderung hervorrufen; die Keime, nicht der Sauerstoff der Luft, wären daher das *primum movens* der Gährungs- und Fäulnisserscheinungen.

Diese Ansicht stützt sich auf folgende Thatsachen [1]: wenn man einen Ballon, welcher Fleisch und Wasser enthält, erhitzt, so dass alle Luft durch Kochen ausgetrieben wird, und man lässt dann nur solche Luft zutreten, welche gezwungen war, zuvor durch eine rothglühende Röhre zu gehen, fault das Fleisch nicht, sondern es erhält sich einige Wochen lang vollkommen, selbst in der Hitze des Sommers. Man erhält dasselbe Resultat mit Traubenmost, welcher unter diesen Umständen nicht gährt. Es bilden sich weder Infusorien, noch Schimmel. (Schwann, Ure, Helmholtz [2].)

1) Schwann, Poggend. Ann. XLI. 184. — Ure, Journ. f. prakt. Chem. XIX. 186. — Helmholtz, ebd. XXXI. 429.

2) Wenn man eine weite Reagirröhre mit einer gährungsfähigen Substanz füllt, die Oeffnung mit Blase verschliesst, in kochendes Wasser bringt und die mit Blase verschlossene Oeffnung hierauf in eine Flüssigkeit taucht, welche sich in Gährung oder Fäulniss befindet, beobachtet man folgende Erscheinungen: der Traubenmost gährt nicht in gährendem Most, sondern er nimmt nur einen schwach weinigen Geschmack und Geruch an, was davon herrührt, dass etwas Flüssigkeit durch eine Art Endosmose eindringt (Mitscherlich, Helmholtz). Wenn man in Wasser getauchtes Fleisch ebenso behandelt, so fault es unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas fast ebenso schnell als an freier Luft; nur, statt zu einer trüben Brühe zu zerfliessen, behält es seine Structur, wird fest wie Eiweiss und lässt unter dem Mikroskop weder Infusorien noch Pilze erkennen. Unter denselben Umständen fault Leimauflösung eben so schnell (Helmholtz). Da das Fleisch seine Structur behält, so nimmt Löwig an, dass in erwähntem Versuch nicht das Fleisch faule, sondern die flüssigen Theile, welche auf dem Wege der Endosmose eindringen und von der

Man hat ähnliche Beobachtungen gemacht, wenn man die Luft durch Baumwolle filtrirte[1]). Die Bierwürze hält sich einige Wochen lang im Sommer, wenn man nur so filtrirte Luft zutreten lässt; eben so verhält es sich mit Fleischbrühe und frisch mit Wasser gekochtem Fleisch (H. Schröder und Th. v. Dusch).

Allein den vorstehenden Thatsachen kann man Folgendes entgegenhalten: frisch gekochte Milch gerinnt, wird sauer und fault eben so in filtrirter, als in nicht filtrirter Luft. Das Fleisch für sich, nicht in Wasser getaucht, sondern einfach im Wasserbad erhitzt, erhält sich ebenso wenig in filtrirter Luft; nur wenn die Fäulniss der Milch[2]) oder des Fleisches in filtrirter Luft stattgefunden hat, entdeckt man unter den Fäulnissproducten weder Infusorien, noch Schimmel (H. Schröder und Th. v. Dusch).

Es ist sonach evident, dass die Luft faulenden Substanzen Keime organisirter Wesen zuführt und sie darin ablagert, allein es ist nicht minder gewiss, dass dieselben nicht die erste Ursache der Zersetzung sind, weil sie ohne deren Mithilfe eintreten kann. Wenn in den ersteren Versuchen die geglühte oder filtrirte Luft sich weit minder thätig gezeigt hat, als die dieser Behandlung nicht unterworfene, so rührt dies daher, dass die Rothglühhitze oder die Filtration der Luft nicht allein die Keime der Infusorien und des Schimmels, sondern auch die Theile in Zersetzung begriffener Substanzen entzieht, welche darin suspendirt sind, d. h. die Fermente, deren Wirkung sich mit der des Sauerstoffes der Luft vereinigt.

Es folgen hier noch andere Versuche, welche die Streitsache berühren.

Um zu entscheiden, ob die Bierhefe organischer Natur sei oder nicht und ob sie vermöge dieser eigenthümlichen Organisation die Gährung erregt, hat Lüdersdorff[3]) einen vergleichenden Versuch mit zuvor auf polirtem Glase abgeriebener Hefe angestellt, so dass das Mikroskop daran keine kugelige Beschaffenheit mehr erkennen liess, und mit

äussern in Fäulniss begriffenen Substanz herrühren, welche im Innern der Röhre fortfaulen.

1) H. Schröder u. Th. v. Dusch, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIX. 232.

2) Man vgl. auch L. Gmelin und Th. v. Dusch, Handb. der Chemie von Gmelin, 4. Aufl. IV. 93.

3) Lüdersdorff, Poggend. Ann. LXVII. 409.

derselben, aber nicht dieser Behandlung unterworfenen Hefe. Zwei gleiche Theile Glucose wurden jede in 10 Th. Wasser gelöst; die eine wurde mit der geriebenen Hefe, die andere mit nicht geriebener versetzt und beide einer Temperatur von 35° ausgesetzt. Die Probe mit der nicht geriebenen Hefe begann in einer halben Stunde zu gähren, und die Wirkung fuhr regelmässig zwei Tage lang fort, bis sämmtlicher Zucker zersetzt war. Die andere Probe mit der geriebenen Hefe entwickelte während dieser Zeit nicht die geringste Gasblase.

Ersterem schien der vorstehende Versuch keinen Zweifel über die organisirte Natur der Hefe zu lassen. Schmidt[1]) dagegen, welcher den Versuch mit demselben Erfolg wiederholt hatte, zieht daraus mit Recht einen andern Schluss. Nach ihm ist die an der Luft geriebene Hefe (und diese Reibung erfordert, wenn sie vollständig sein soll, wenigstens 6 Stunden für 1 Gramm Hefe) vollkommen verändert und abweichend von nicht geriebener Hefe; während der Abreibung, welche die Berührungspunkte für die Luft vermehrt, verändert sich die Hefe weit rascher als in der Ruhe unter einer schwachen Schichte Wasser; auch die so behandelte Hefe, anstatt die Weingährung zu erregen, verwandelt die Glucose in Milchsäure, fast ohne Gasentwicklung; sie hat daher nicht aufgehört als Ferment zu wirken, nur erzeugt sie eine verschiedene Gährung vermöge ihrer verschiedenen chemischen Natur durch die raschere Einwirkung der Luft.

In vielen Fällen erfolgen die Gährungsprocesse, ohne dass sich ein unlöslicher Körper abscheidet, welcher als ein organisirter Körper betrachtet werden könnte. Nach Bouchardat kann die Umwandlung des Stärkmehls in Glucose unter dem Einfluss der Diastase vor sich gehen, ohne dass sich Hefekügelchen bilden. Wenn man nach Schmidt Glucoselösung mit filtrirter Mandelmilch (Leguminauflösung) stehen lässt, so beginnt die vollkommen klare Flüssigkeit nach einigen Stunden zu gähren und Kohlensäure zu entwickeln, ohne sich zu trüben[2]); erst nach 24 Stunden sieht man einen Niederschlag

---

1) Schmidt, Ann. der Chem. u. Pharm. LXI. 168.

2) Wagner gelangte zu einem abweichenden Resultat: er hat stets Kohlensäure, sowie die Erscheinung von Hefekügelchen beobachtet.

von Eiweisssubstanz entstehen und dieser nimmt erst nach 36—48 Stunden das Aussehen von Kügelchen an.

Erwägt man alle diese Thatsachen im Zusammenhalt, so wird man nicht den geringsten Zweifel über den Werth der verschiedenen Gährungstheorien hegen; offenbar erklärt Liebig's Theorie allein sämmtliche Erscheinungen auf die vollständigste und am meisten logische Weise und kein richtig Denkender wird ihr seine Einstimmung verweigern können.

§ 2444. Die *Producte der freiwilligen Zersetzung* sind äusserst verschieden und hängen natürlich von den Körpern ab, welche zugegen sind: bald sind diese Producte flüssig oder fest, bald sind sie von Gasentwicklung begleitet, wie von der Entwicklung von Wasserstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoffgas, Ammoniak; aber es giebt auch Gährungen, welche ohne Gas, ohne Geruch verlaufen und überhaupt ohne sichtbare Zeichen. In der gewöhnlichen Sprachweise schliesst das Wort *Gährung* den Begriff von Erhebung der gährenden Masse ein durch die Wirkung einer Gasentwicklung; ebenso bezeichnet man gewöhnlich mit Fäulniss die Zersetzungen, deren Producte einen üblen Geruch haben. Um die Begriffe festzustellen, werden wir mit eigentlicher *Gährung* (gewöhnlicher oder übelriechender) jenen Process bezeichnen, wobei eine Substanz sich in eine andere umwandelt auf Kosten ihrer eigenen Elemente ohne Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft, und mit *langsamer Verbrennung* oder Fäulniss jenen Process, wobei eine Substanz allmälig auf Kosten des Sauerstoffs der Luft verbrennt und Kohlensäure dabei entwickelt.

Alle freiwilligen Zersetzungen beginnen mit der langsamen Verbrennung einer Stickstoffsubstanz; diese geht dann in den Zustand eines Ferments über: wenn die Luft aufhört zu wirken, kann jene nichts destoweniger fortfahren, sich umzuwandeln; aber sie verbrennt dann nicht mehr, sie gährt, ganz wie die Substanzen, womit sie sich in Berührung befindet, und denen sie eine Erschütterung der Moleküle mitgetheilt hat.

Alle freiwilligen Zersetzungen, alle Gährungen verlangen eine gemässigte Temperatur (15—40°) *sowie die Gegenwart des Wassers.* Völlig trockene Substanzen sind unfähig zu gähren, ebenso wie jene, welche bis zum Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt oder bis zum Siedepunkt desselben erhitzt werden.

Da der Sauerstoff der Luft, indem er gewisse Stickstoffsubstanzen mit einer leichten Zersetzung angreift, das Gleichgewicht ihrer Elemente stört, und diese Substanzen fähig macht, als Fermente zu wirken, so ist es klar, dass alle Körper oder alle Umstände, welche den Zutritt des Sauerstoffs zu diesen Stickstoffsubstanzen begünstigen, auch die Gährungsprocesse begünstigen müssen.

Viele Substanzen, welche für sich oder in feuchtem Zustande sich an der Luft nicht oxydiren, erleiden eine Verbrennung, sobald sie mit einem Alkali in Berührung sind. So erhält sich der reine Alkohol unbegrenzt lange an der Luft, ohne sich zu säuern; wenn man aber etwas Kali zusetzt, absorbirt er rasch Sauerstoff und verwandelt sich in Essig und in eine braune harzige Masse. Es ist hienach klar, dass das Kali gewisse Gährungen begünstigen muss, da es die Absorption des Sauerstoffs begünstigt und die Gegenwart des letztern die Fermente entwickelt.

Die Gegenwart eines Ferments in einer Flüssigkeit kann darin die Oxydation der Substanzen veranlassen, welche unter den gewöhnlichen Umständen in reinem Zustande sich nicht oxydiren würden; Jedermann weiss, dass geistige Flüssigkeiten, wie Wein, Bier, bei Berührung mit Luft rasch sauer werden, indem ihr Alkohol in Essigsäure übergeht; diese Flüssigkeiten enthalten ausser dem Alkohol, leicht zersetzbare Eiweisssubstanzen, welche, indem sie sich an der Luft oxydiren, zugleich die Oxydation des Alkohols bewirken.

Man sieht, wie viel freiwillige Zersetzungen sich verwickeln, wenn die Luft, anstatt sich darauf zu beschränken, ein Ferment durch beginnende Einwirkung auf eine Stickstoffsubstanz zu entwickeln, vielmehr auf dieses einzuwirken fortfährt, so wie auf die mit ihr in Berührung befindlichen Substanzen.

Die gährenden oder faulenden Körper, welche sich entweder lediglich zersetzen oder auch noch die Elemente des Wassers dabei aufnehmen, sind, wie gesagt, fähig, zu verbrennen, wenn Luft in hinreichender Menge dazu kommt. Auf der andern Seite können die Substanzen, welche so verbrennen, gähren, wenn man diesen Luftzutritt verhindert; die Fermente selbst werden in diesem Fall gährungsfähige Substanzen.

Unter den beständigsten Producten der freiwilligen Zersetzung der Thier- oder Pflanzensubstanzen bemerkt man die flüchtigen Fettsäuren (Buttersäure, Baldriansäure etc.), Homologe der Essigsäure

Diesen Säuren verdanken zum Theil die faulen Substanzen ihren üblen Geruch. Eine ziemlich allgemeine Wirkung der Gährung besteht auch in der Desoxydation gewisser Mineralsalze, welche mit den in Zersetzung begriffenen Substanzen in Berührung sind. So können z. B. Wässer, welche in Fäulniss begriffene Substanzen enthalten, schwefelsauren Kalk zu Schwefelcalcium reduciren und diese Wässer verdanken ihren üblen Geruch einer Zersetzung dieser Art.

Bei der Gährung von Pflanzenresten bemerkt man zuweilen die Bildung von riechenden, flüchtigen Oelen, welche wenig Sauerstoff enthalten und ohne Zweifel aus einer ähnlichen Desoxydation hervorgehen.

Oft übrigens treten die Fermente nicht mit ihren eigenen Elementen in die Metamorphosen der gährenden Substanzen ein. So zersetzen sich lediglich viele krystallisirbare, nicht flüchtige und stark sauerstoffhaltige Substanzen, wie Zucker, Glucose, Salicin, Amygdalin, durch die Wirkung der Fermente in einfachere Substanzen. So wandelt sich die Glucose (§ 984) entweder in Alkohol und Kohlensäure, oder in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff um; ebenso verwandelt sich Amygdalin (§ 1506) in Cyanwasserstoffsäure, Benzoilhydrür und Glucose; Salicin (§ 1597) liefert Saligenin und Glucose etc. Die Producte dieser Umwandlungen stellen genau die Elemente der gährenden Substanz dar; höchstens findet eine Aufnahme von einigen Atomen Wasser statt. Uebrigens ist die Gegenwart von Wasser unerlässlich zur Vollendung dieser Metamorphosen.

Man sieht demnach, dass die Fermente die zusammengesetzten organischen Substanzen auf einfachere Formen zurückführen: bald verwandeln sie dieselben, indem sie sich selbst des Sauerstoffs der gährungsfähigen Substanzen bemächtigen, in sauerstoffärmere Verbindungen, bald beschränken sie sich darauf, die gährungsfähigen Substanzen zu zersetzen, und verwandeln sie gleichfalls in minder sauerstoffhaltige Substanzen. In beiden Fällen ist die Wirkung der Fermente am Ende dieselbe. Hienach kann man die Gährung als eine Wirkung der Desoxydation oder Reduction bezeichnen; die Fäulniss oder die langsame Verbrennung ist offenbar eine umgekehrte Wirkung.

§ 2445. Beide Arten der freiwilligen Zersetzung finden in der Natur in grosser Abstufung statt. Der Humus, der Torf, die Braun- und Steinkohle sind die Producte von ähnlichen Umwandlungen

früherer Vegetationen. Das Kohlenwasserstoffgas der Sümpfe und Steinkohlengruben, die fossilen Wachsarten und Harze, welche man häufig in den Braunkohlenlagern findet, haben denselben Ursprung.

Die Gegenwart des Schwefelkieses und des Schwefelzinks in den Braun- und Steinkohlen zeigt deutlich, dass diese Producte durch eine Desoxydation entstanden sind, durch eine Gährung holziger Substanzen. Es ist übrigens bekannt, dass alle Braunkohlen, wo sie auch vorkommen, mehr Wasserstoff als das Holz enthalten und weniger Sauerstoff, als zur Wasserbildung mit diesem Wasserstoff erforderlich ist (Liebig).

In trockner Luft erhält sich die Holzfaser Jahrhunderte lang ohne Veränderung; ist es dagegen feucht, so erleidet es eine langsame Verbrennung und entwickelt beständig Kohlensäure; es verwandelt sich dann in eine zerreibliche Substanz, *Moder* genannt. Das Bleichen der Leinwand durch Aussetzen an die Luft auf dem Rasen ist eine industrielle Benützung dieser langsamen Wirkung der Luft auf die Faser und die vegetabilischen Farbstoffe; mit Wasser befeuchtet und der Sonne ausgesetzt erleidet die Leinwand an ihrer ganzen Oberfläche eine langsame Verbrennung; die Farbstoffe verschwinden dann, zugleich eine namhafte Menge der Faser unter der Form von Wasser und Kohlensäure; die Leinwand verliert stets beim Bleichen an Gewicht.

Von allen organischen Substanzen sind die Fette am wenigsten der Veränderung unterworfen. Als man im Jahre 1787 die Leichen ausgrub, welche auf dem „Marché des Innocents“ beerdigt waren, um sie ausserhalb Paris zu begraben, fand man sie grösstentheils wie in Fett (*Fettwachs, Leichenwachs*) umgewandelt: es waren nämlich alle stickstoffhaltigen Theile (Muskeln, Haut, Sehnen) verschwunden, und nichts war unberührt geblieben als das Fett. Es ist wohl bekannt, dass Fleisch, in fliessendes Wasser gehängt, oder im Boden eingegraben, nach einiger Zeit nichts als Fett zurücklässt.

§ 2446. Die Stickstoffsubstanzen liefern bei der Fäulniss oder bei der langsamen Verbrennung oft Nitrate. Diese Salze bilden sich unablässig an den Orten, welche den Ausflüssen der Thiere ausgesetzt sind und an denen zu gleicher Zeit kohlensaure Alkalien oder Erden vorkommen. So findet man Nitrate an allen bewohnten feuchten und tief gelegenen Orten, im Gypsschutt, im Boden der Ställe,

ler Keller, Schäfereien u. s. w. Die Pflanzen, welche in der Nähe der Wohnungen wachsen, wie das Wandkraut, die Ochsenzunge, der Borretsch, der Schierling, die Sonnenblume etc., enthalten auch viel Nitrate. Endlich ist die Gegenwart von Thierstoffen nicht unerlässlich zur Salpeterbildung, denn man findet oft Nitrate in beträchtlichen Massen an der Oberfläche sandiger Ebenen mitten in den Wüsten oder in Höhlen, wo man keine Spur von thierischen Substanzen findet. Offenbar ist es in diesen Fällen das Ammoniak und selbst der Stickstoff der Atmosphäre, welche sich in Nitrate umwandeln[1]). Man hat übrigens bei eudiometrischen Versuchen constatirt, dass sich oft Salpetersäure (§ 62) durch die Verpuffung eines Gemenges von Luft und brennbarem Gas bildet; man begreift daher, dass die Nitrate auf ähnliche Weise in warmen Ländern entstehen, wo die Atmosphäre so oft durch elektrische Entladungen erschüttert wird.

§ 2447. Unter den Producten der freiwilligen Zersetzung vegetabilischer und thierischer Substanzen sind noch die unbestimmten Substanzen zu erwähnen, welche unter dem Namen der *Miasmen* bekannt sind und eine so verderbliche Einwirkung auf den thierischen Organismus ausüben. Ein Miasma ist nichts andres als eine faule organische Substanz, ein wahres Ferment in Suspension in der Luft, welches durch die Lungenwege in das Blut gelangt; ist das Blut einmal durch die Miasmen verändert, so wird es seinerseits auch wieder ein Ferment.

Die Miasmen entwickeln sich beständig da, wo organisirte Substanz todt und der Wirkung der Wärme und Feuchtigkeit ausgesetzt ist. Wenn man den Thau in Sumpfgegenden verdichtet, deren Luft mit ansteckenden Miasmen beladen ist, so fault das gesammelte Wasser und lässt Flocken fallen (Rigaud de l'Ile, Boussingault[2])).

Die Miasmen sind warmen Sumpfgegenden oder solchen Gegenden eigenthümlich, welche von ausgedehnten Waldungen umgeben sind. Ihre Wirkung beurkundet sich vorzugsweise dort auf eine schreckliche Weise, wo sich süsses mit salzigem Wasser mengt, an der Mündung grosser Flüsse, an der Küste der Golfe, welche zahl-

1) Man vgl. über diesen Gegenstand die neuesten Versuche von Cloëz, Compt. rend. de l'Acad.

2) Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. LVII 148.

reiche Ströme aufnehmen. Das Urbarmachen grosser Strecken ist stets eine Ursache der Miasmen; in der heissen Zone hauchen die Bäume, welche unter der Axt des Pflanzers fallen, indem sie sich zersetzen, die gefährlichsten Miasmen aus.

Man kennt die verderbliche Wirkung, welche die Miasmen von verwesenden Leichen auf lebende Wesen äussern. Die Beispiele von Todtengräbern, welche beim Ausgraben verwesender Leichen in Asphyxie fielen, sind zahlreich: beim Umgraben des Kirchhofes des Innocents kamen so mehrere Todtengräber plötzlich um.

§ 2448. *Aufbewahrung der Thier- und Pflanzenstoffe; Processe der Desinfection.* Wie oben angegeben, erfordern alle freiwillige Zersetzungen, alle Gährungsprocesse die Mitwirkung einer gemässigten Temperatur (15 — 40°) sowie die Gegenwart des Wassers. Wenn diese beiden Bedingungen ausgeschlossen werden, widerstehen die organischen Substanzen der Verderbniss. Sie lassen sich aber auch conserviren, wenn man sie in Berührung mit gewissen chemischen Verbindungen bringt: diese wirken entweder dadurch, dass sie das zur Gährung nöthige Wasser absorbiren, oder auf mechanische oder chemische Weise den Zutritt des Sauerstoffs zu den zersetzbaren Substanzen verhindern, oder Verbindungen mit jenen Stoffen eingeben, welche fähig sind, als Fermente zu wirken und sie auf solche Weise zu dieser Rolle untauglich machen, oder indem sie die Fermente zerstören oder in ihrer chemischen Beschaffenheit verändern.

a. Jedermann weiss, dass die Kälte ein wirksames Mittel gegen Fäulniss ist, sie findet beim Gefrierpunkt des Wassers nicht mehr statt.

Daher der wohlbekannte Gebrauch, aufzubewahrende Speisen und Getränke zur Sommerszeit in Keller und andere kühle Orte zu bringen; noch besser, indem man sie mit Eis umgiebt.

Man hat in Sibirien ganze Thiere, Mammuthe, deren Ursprung auf 50 oder 60 Jahrhunderte zurückgeht, vollkommen gut erhalten im Eise gefunden.

b. Bei der Temperatur des siedenden Wassers gährt oder fault keine organische Substanz.

Man macht hievon Anwendung auf die Erhaltung von Nahrungssubstanzen nach der Methode von Appert: sie besteht darin, sie in hermetisch verschlossenen Büchsen zu verwahren, welche man

einige Stunden in siedendes Wasser bringt; bei dieser Temperatur verbrennt die kleine Menge der in die Büchsen eingeschlossenen Luft eine entsprechende Menge der organischen Substanz, ohne dass eine Gährung zu Stande kommt, und nach dem Abkühlen ist kein freier Sauerstoff mehr vorhanden, um sie einzuleiten.

Ausserdem coagulirt die Hitze die Eiweisssubstanzen und macht sie weniger veränderlich. Es ist wohl bekannt, dass das Kochen während einer gewissen Zeit die Fortschritte der freiwilligen Zersetzung verzögert; gekochtes Fleisch erhält sich stets länger als rohes.

c. Die Pflanzen- und Thierstoffe zersetzen sich nur dann freiwillig, wenn sie von Feuchtigkeit durchdrungen sind; vollkommen trocken gähren sie nicht.

Dieses Verhalten begründet mehrere wichtige Conservirungsmethoden.

An vielen Orten bewahrt man die Kartoffeln, die Möhren und Runkelrüben in tiefen Gruben, welche in einem trocknen Boden gegraben und von allen Seiten gegen Witterungseinflüsse geschützt sind; die Wurzeln werden so trocken als möglich in abwechselnden Schichten mit Stroh eingelegt; sie entgehen so der Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit und bleiben bis zum folgenden Sommer vollkommen gesund.

Man bewahrt gleichfalls Getreidesamen in Silo's; diese sind, wenn sie in sehr trockenem Boden, geschützt gegen das Eindringen von Wasser angelegt sind, sogar unsern Speichern vorzuziehen.

Die Südamerikaner trocknen ihr Fleisch an der Sonne, um es aufzubewahren.

In südlichen Gegenden trocknet man Pflaumen, Feigen und Datteln an der Sonne, in Trockenkammern oder in Oefen, um sie in den Handel zu bringen.

Schützenbach hat vorgeschlagen, die Runkelrüben und das Zuckerrohr zu trocknen und so den Zucker, welchen sie enthalten, für eine zur Arbeit günstigere Zeit aufzuheben.

Die Säfte vieler Pflanzen können durch Concentration über dem Feuer bis zur Extractconsistenz erhalten werden, wie Catechu, Opium, Lakritzensaft etc.

Die Botaniker bewahren die für die Herbarien bestimmten Pflanzen, indem sie dieselben zwischen Fliesspapier trocknen.

Die vollkommene Aufbewahrung jener Leichen, welche man seit Jahrhunderten im brennenden Sande Afrika's und der neuen Welt begraben fand, ist gleichfalls der Austrocknung zuzuschreiben. Ferner ist auf ähnliche Weise die Eigenthümlichkeit zu erklären, welche gewisse unterirdische Räume besitzen (z. B. das Knochengewölbe der Franziskaner zu Toulouse, die Kirche St. Michan zu Dublin), die da beigesetzten Leichen frei von aller Verderbniss zu erhalten.

d. Von den fäulnisswidrigen Substanzen, welche durch Wasserentziehung wirken, ist anzuführen: Kochsalz, Salpeter, Zuckerpulver, Alkohol, Holzgeist u. s. w.

Der Gebrauch, das Fleisch einzusalzen, ist bekannt. Wenn man frisches Fleisch einsalzt, ohne einen Tropfen Wasser zuzusetzen, so schwimmt das Fleisch demungeachtet nach einigen Tagen in einer Salzlake.

Mit dem Anfang des fünfzehnten Jahrhunderts machte Saladin d'Ascolo, ein italienischer Arzt, die Beobachtung, dass sich Butter lange Zeit, ohne ranzig zu werden, erhält, wenn man sie mit Zucker bestreut. Honig kann den Zucker ersetzen; bei den Römern wurden die Fische entfernter Gegenden in Gefässen mit Honig versendet.

Alkohol sichert gleichfalls die organischen Substanzen vor jeder Veränderung. Die Branntweinfrüchte, welche man auf unsern Tafeln sieht, sind eine Probe davon; die anatomischen Präparate erhalten sich gleichfalls in Weingeist. Nebstdem, dass der Alkohol sehr begierig Wasser anzieht, wirkt er auch dadurch, dass er die Eiweisssubstanzen coagulirt und der Zersetzung minder ausgesetzt macht. Wahrscheinlich beschränken sich Kochsalz und Salpeter auch nicht darauf, den thierischen Substanzen Wasser zu entziehen, denn diese Salze modificiren Geschmack, Farbe und andere physische Eigenschaften des Fleisches merklich [1]).

e. Viele Körper bekämpfen die Fäulniss, indem sie auf mechanische Weise den Zutritt des Sauerstoffs zu den veränderlichen Substanzen verhindern.

---

1) Die Salzlake besteht nicht einfach aus Salzwasser, sondern sie enthält Fleischsaft mit allen seinen wirksamen Bestandtheilen; das Einsalzen erzeugt dieselbe Wirkung wie das Ausziehen durch Kochen; es vermindert den Ernährungswerth des Fleisches, indem es ihm gewisse Substanzen entzieht (Liebig).

In mehreren Departements von Frankreich bewahrt man das Fleisch, indem man es in Oel oder Fett legt.

Eier in frischem Zustand in Kalkmilch gelegt, erhalten sich unverändert, weil der kohlensaure Kalk, welcher durch die Kohlensäure entsteht, die sich aus den Eiern entwickelt, die Poren der Eierschale vollkommen verschliesst. Beim Umgraben des Bodens in der Umgebung des Lago Maggiore hat man Eier in der Mitte einer Lage Kalk gefunden, welche ganz die Beschaffenheit frischer Eier hatten, obgleich sie gegen drei Jahrhunderte gelegen hatten.

In manchen Gegenden bewahren die Landwirthe ihre Eier auf, indem sie dieselben in Asche, feinen Sand, Kleie, Sägespäne oder Kohlenpulver legen. Réaumur rieth zu demselben Zweck, die Eier in Hammeltalg zu tauchen, welcher zu schmelzen beginnt; Abbé Nollé empfahl, sie zu firnissen. In den Gebirgen von Schottland taucht man die Eier einige Secunden in siedendes Wasser, um ein Häutchen von geronnenem Eiweiss zu erzeugen, welches sich dem Zutritt der Luft widersetzt; man wischt sie hierauf ab und legt sie in ein Gefäss mit gesiebter Asche.

f. Man weiss, dass die Kohle die Eigenschaft hat, Gase jeder Art in ihren Poren zu verdichten: sie ist nicht allein ein vortreffliches Desinfectionsmittel, sondern wirkt auch wie ein kräftiges fäulnisswidriges Mittel; sie ist in doppelter Weise wirksam, dadurch, dass sie den Zutritt der Luft verhindert und die Feuchtigkeit absorbirt, so wie die Producte der beginnenden Fäulniss.

Man kann Fleisch in gut ausgeglühter gröblich gepulverter Kohle sehr lange frei von jeder Zersetzung erhalten. Wenn man ein Stück Kohle in Fleischbrühe legt, so erhält sie sich in gutem Zustand in der Hitze des Sommers. Man kann selbst durch Kochen in Wasser mit etwas Kohle die üble Beschaffenheit von riechendem Fleisch verbessern und ihm grösstentheils die ursprüngliche Frische wiedergeben. Wenn man faules Lachenwasser durch Kohle filtrirt oder mit Kohle kocht, so verliert es seinen üblen Geruch, und kann dann ohne Nachtheil zum Getränke dienen.

Die Kohle ist eines der besten Zahnpulver, sie hält die Caries auf.

Die Aerzte empfehlen sie bei Behandlung der Geschwüre und brandigen Wunden.

Dieses Vermögen, zu conserviren, erklärt auch den Gebrauch, jene Holztheile (wie Stangen, Pfähle u. s. w.), die in die Erde gesteckt werden sollen, oberflächlich zu verkohlen.

g. Gewisse Körper verhindern die Gährung oder Fäulniss, indem sie sich des Sauerstoffs bemächtigen, um sich damit zu verbinden.

Der Gebrauch, den Wein zu schwefeln, um ihn vor dem Sauerwerden zu schützen, erklärt sich, wenn man bedenkt, dass die schweflige Säure, erzeugt durch Verbrennung des Schwefels, sehr begierig ist, Sauerstoff aufzunehmen; sie verhindert durch ihre Gegenwart den Sauerstoff der Luft, an die Eiweisssubstanz zu treten, welche im Wein gelöst ist und sie in Ferment zu verwandeln. Die schweflige Säure verhindert aus demselben Grund die Fäulniss des Blutes und anderer Thierstoffe [1]).

Man kann selbst Gemüse, welche rasch reifen, wie Sauerampfer, Lattich, Spargel u. s. w., den ganzen Winter im Zustand vollkommener Frische erhalten, wenn man sie mit schwefligsaurem Gas in Berührung bringt; man darf sie nur beim Gebrauch einige Stunden ins Wasser legen [2]).

Das Stickstoffoxyd wirkt wie die schweflige Säure; Priestley [3]) hat vor langer Zeit beobachtet, dass es die Fäulniss des Fleisches verhindert.

Vielleicht ist auch, wenigstens zum Theil, der Verwandtschaft zum Sauerstoff die fäulnisswidrige Kraft zuzuschreiben, welche ätherische Oele und Balsame in manchen Fällen besitzen; doch wirken diese Substanzen auch durch ihren starken Geruch, welcher die Insecten vertreibt und sie abhält, in den Pflanzen- und Thiersubstanzen ihre Excremente abzulagern, welche als Fermente wirken.

h. Säuren, Gerbstoff und Kreosot wirken antiseptisch, entweder durch Veränderung oder Gerinnung der Eiweisssubstanzen,

---

1) Taufliеb, Journ. de Pharm. XVIII. 452. — Poutet, Bullet. de Pharm. III. 567.

2) Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. 170.

3) Priestley, Exper. and observ. on diff. kinds of air I. 123. — Hildebrandt, Journ. f. die Chemie u. Phys. v. Gehlen VII. 283; VIII. 190. Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger I. 358. — Braconnot, Journ. de Chim. médic. VII. 708. — Guérin, ebd. XI. 545. — Lippack, Jahrb. f. prakt. Pharm. I. 23.

oder indem sie schwerer oder nicht lösliche nicht fäulnissfähige Verbindungen mit denselben bilden.

Man weiss, dass Fleisch und Pflanzensubstanzen in Essig eingemacht, wenigstens auf gewisse Zeit, vor Zersetzung geschützt werden; in der Haushaltung macht man häufig Anwendung von diesem Aufbewahrungsmittel. Die meisten Säuren haben dieselbe Wirkung wie der Essig. Wenn man Leichen in mit Schwefelsäure gesäuertes Wasser taucht, so erhalten sie sich 14 Tage ohne zu faulen [1]).

Gerbsäure bewahrt das Fleisch gleichfalls vor Fäulniss (J. Davy).

Die Alten kannten den Holzessig (unter dem Namen *Cedrium* [2])) als Antisepticum und bedienten sich desselben zum Einbalsamiren; in neuerer Zeit machte Monge auf das Conservirungsvermögen dieses Productes aufmerksam; allein seine schätzbaren Eigenschaften sind weniger der Essigsäure als dem Kreosot (§ 1353) zuzuschreiben. Frisches Fleisch in eine wässrige Auflösung von Kreosot getaucht und dann getrocknet, erhärtet nach einiger Zeit und nimmt einen angenehmen Geruch nach gutem geräucherten Fleisch an. Offenbar verdankt das Theerwasser, der Russ, der Holzrauch ihre antiseptischen Eigenschaften dem Kreosot.

Die Kunst, das Fleisch zu räuchern, ist im nördlichen Europa eine sehr ausgebreitete Industrie; sie hat namentlich in Hamburg eine grosse Vollkommenheit erreicht. Die Holländer sind berühmt wegen ihrer gesalzenen oder geräucherten Häringe.

i. Viele Metallsalze haben die Eigenschaft, mit Eiweisssubstanzen unauflösliche, nicht mehr fäulnissfähige Verbindungen zu bilden; dadurch wird es erklärlich, wie diese Salze antiseptisch wirken.

Die wirksamsten unter ihnen sind die mit Quecksilber-, Kupfer-, Eisen- und Thonerdebasis. Die Zink- und Zinnsalze scheinen sich gleichfalls zu demselben Zwecke zu eignen, allein sie sind noch wenig dazu versucht worden.

Chaussier hat längst erkannt, dass Thiersubstanzen, wenn man sie in eine gesättigte Auflösung von Quecksilbersublimat legt, bis sie vollkommen durchdrungen sind, und sie dann an der Luft trocknen

---

1) Soubeiran, Journ. de Pharm. XVIII. 486.

2) Plinius, Historia naturalis, Buch XVI. Cap. 11.

lässt, der Fäulniss widerstehen und von Insecten und Würmern nicht mehr angegriffen werden. Man kann auf solche Weise Leichen und anatomische Präparate aufbewahren. Das chlorquecksilbersaure Ammoniak (Alembrothsalz) ist weit leichter auflöslich und daher vortheilhafter als Sublimat.

Das schwefelsaure Kupfer und Kupferchlorid können die Quecksilbersalze mit Vortheil ersetzen [1]).

Eine Auflösung von arseniger Säure hat dieselben Wirkungen; die Leichen, welche man damit injicirt, trocknen vollkommen aus und widerstehen der Fäulniss [2]).

Die essigsaure und schwefelsaure Thonerde und das Chloraluminium sind von Gannal [3]) mit Erfolg zur Aufbewahrung des Fleisches der Schlächtereien, der Leichen und anatomischen Präparate angewendet worden. Eines oder das andere dieser Salze in die Leichen in die Halsarterien eingespritzt, genügt, sie vor Fäulniss zu schützen. (Es scheint jedoch, Gannal wendet gegen seine eigene Behauptung arsenige Säure zum Einbalsamiren an [4]).)

Jacobson [5]) empfiehlt zur Aufbewahrung anatomischer Präparate die Anwendung einer Auflösung von 1 Th. chromsaurem Kali in 25 Th. Wasser. Wenn die Leichen zu gerichtlichen Besichtigungen bestimmt sind, hat man vorgeschlagen, um die Metallsalze zu vermeiden, mit Glaubersalzlösung zu injiciren [6]).

Ebenso wie die Metallsalze Thiersubstanzen vor Fäulniss schützen, können sie auch zur Conservirung des Holzes dienen.

Kyan [7]), Destillateur in London, schlug vor, das Bauholz, um es vor Fäulniss zu schützen, in Quecksilberchloridlösung zu tauchen.

Breant [8]) wendet den Druck mittelst einer eigenen Maschine an, um das Eindringen der Metallsalzlösungen oder der öligen Substanzen in's Innere des Holzes zu bewirken.

---

1) L. Gmelin, Handb. d. Chemie, 4. Aufl. IV. 101.

2) Dujat, Journ. de Chim. méd. XVI. 81.

3) Gannal, Revue scientif. V. 183; und im Auszug: Compt. rend. de l'Acad. XII. 532.

4) Morin, Journ. de Chim. méd. XXI. 645 u. 648; XXII. 14 u. 68.

5) Jacobson, Hamb. Magaz. 1833, Januar, S. 48.

6) Bobierre, Compt. rend. de l'Acad. XXII. 672.

7) Kyan, Polyt. Jahrb. XLIX. 456; L. 299; LVIII. 486.

8) Breant, Bulletin de la Soc. d'Encouragem. 1840, Déc., u. Revue scientif. IV. 273.

Boucherie[1]) benützt die Eigenschaft des Pflanzensaftes, alle Flüssigkeiten, welche man damit in Berührung bringt, vorausgesetzt, dass sie nicht zu concentrirt sind, in die Capillargefässe der Bäume zu führen. Das Aufsaugungsvermögen der Bäume selbst genügt daher, die anzuwendenden Salze vom Fusse des Stammes bis in die Zweige zu führen. Das einfachste Verfahren besteht darin, den Baum in vollem Triebe am Fusse durchzuschneiden und ihn in eine Kufe zu stellen, welche die zu absorbirende Flüssigkeit enthält; diese dringt dann allmälig in alle Theile des Baumes. Man kann auch am Fusse des noch im Boden stehenden Baumes mit einem Erdbohrer Löcher bohren und die Flüssigkeiten in dieselben füllen. Ein noch leichteres Mittel ist: man schneidet das frisch gefällte Holz in Klötze, stellt diese Klötze senkrecht und bindet an ihr oberes Ende Säcke von wasserdichter Leinwand, gefüllt mit den zur Absorption bestimmten Flüssigkeiten; diese dringen schnell durch das obere Ende ein und verdrängen den Saft, welcher unten abfliesst. Nach den Versuchen von Boucherie conservirt das rohe holzessigsaure Eisen (essigsaures Eisen, welches Kreosot und andere empyreumatische Substanzen enthält) das Holz vollkommen vor Fäulniss und erhöht seine Dauer; setzt man zu diesem Salz Chlorcalcium oder die Mutterlauge der Salzseeen, so erhält man dem Holze eine merkwürdige Geschmeidigkeit; wenn man dem essigsauren Salz andere Auflösungen folgen lässt, kann man das Holz auf verschiedene Weise färben.

In Frankreich tränkt man gewöhnlich die Telegraphenstangen mit einem Gemenge von schwefelsaurem Kupfer und Eisen.

§ 2449. Wenn die Pflanzen- und Thierstoffe faulen, so erfüllen sie die Luft mit Gasen und Dämpfen, welche nicht allein den Geruch belästigen, sondern auch häufig im Stande sind, eine schädliche Wirkung auf lebende Menschen und Thiere auszuüben. Es ist daher eine Aufgabe der Gesundheitspflege, die Mittel zu kennen, um die Luft von den nachtheiligen Substanzen zu reinigen.

Die Producte der Fäulniss sind zahlreich; doch lassen sich diejenigen, welche den Gebrauch von Desinfectionsmitteln bedürfen, auf nachfolgende beschränken: Ammoniak, Kohlensäure, Schwefel-

1) Boucherie, Ann. de Chim. et de Phys. LXXIV. 113. Compt. rend. de l'Acad. XXI. 1153.

wasserstoffgas, die riechenden flüchtigen Säuren (wie Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure), gewisse miasmatische noch unbestimmte Substanzen, welche als Fermente wirken können, und in gewissen Fällen Kohlenoxydgas, Methylhydrür (Sumpfgas). Diese Substanzen afficiren den thierischen Organismus auf vorübergehende oder anhaltende Weise; je nachdem sie in der Atmosphäre in beträchtlicher Menge vorhanden sind, stören sie die Functionen der Respiration und verhindern die Aufnahme der nöthigen Menge Sauerstoff in die Lungen, oder sie besitzen selbst in kleiner Menge eine gewisse chemische Wirksamkeit, welche sie fähig macht, die Organe anzugreifen oder das Blut zu ähnlichen Veränderungen fähig zu machen, wie sie die Fermente hervorrufen.

Man kann die Luft durch mechanische oder chemische Weise von diesen schädlichen Substanzen befreien. Was die mechanischen Mittel angeht, beschränken wir uns darauf, daran zu erinnern, dass ein gutes Ventilationssystem, welches in der verschlechterten Luft das normale Verhältniss des zum Athmen unentbehrlichen Sauerstoffs herstellt, stets die günstige Wirkung der chemischen Desinfectionsmittel unterstützen muss. Wir werden ebenso sehr auf der Unwirksamkeit dieser Agentien in den Fällen bestehen, wo es sich um das Gesundmachen ganzer Gegenden handelt, deren Luft durch anhaltende Ausflüsse inficirt ist, welche von der sumpfigen Beschaffenheit des Bodens oder von der Feuchtigkeit nach Ueberschwemmungen herrühren; die Ausflüsse dieser Art, zu ausgedehnt, um durch chemische Mittel bekämpft werden zu können, weichen nur einem vollständigen System der Auflockerung und Austrocknung, angewendet auf die ganze Gegend, welche sie verwüsten [1]).

Die chemischen Mittel entsprechen offenbar nur für locale Ansteckungen, z. B. für die der Cloaken, Abtrittgruben, Krankenzimmer, und im Allgemeinen mehr oder weniger eingeschlossenen Orte. Die chemischen Desinfectionsmittel wirken entweder durch Zerstörung der fauligen oder schädlichen Dämpfe oder durch Ver-

1) Ein Wald zwischen dem Durchgange eines feuchten Luftstroms, welcher mit Miasmen beladen ist, schützt bisweilen vor den Wirkungen Alles, was sich hinter ihm befindet, während die ungedeckte Stelle den Krankheiten ausgesetzt ist. Die Bäume filtriren daher die angesteckte Luft und reinigen sie von Miasmen.

Rigaud de l'Isle, Bibl. univ., Bd. XIII. — Becquerel, Compt. rend. de l'Acad. XXXVI. 12.

dichtung derselben, oder durch Verbindung mit ihnen, oder durch Verhütung der Zersetzung organischer Substanzen, welche verpestende Miasmen entwickeln können.

Chlor, unterchlorige Säure, salpetersaure Dämpfe, als Räucherungen angewendet, wirken zerstörend auf die Miasmen. Die schweflige Säure, durch Verbrennen von Schwefel erzeugt, zerstört Schwefelwasserstoffgas; Kleidungsstücke und Matratzen können gleichfalls durch Waschen oder Reinigen mit schwefliger Säure gereinigt werden. Der Zusatz von wohlfeilen Metallsalzen, wie die des Eisens, Zinks und Braunsteins, fixirt das Schwefelwasserstoffgas und Ammoniak der Fäcalmassen.

Das Besprengen mit Kohlensäure erfüllter Räume mit Kalkmilch nimmt dieses Gas weg. Bisweilen erreicht man auch den Zweck, die Miasmen zu zerstören, dadurch, dass man Stroh und andere leicht brennbare Substanzen in den inficirten Localen verbrennt. Die (todte) Kohle ist durch ihre Eigenschaft, jede Art von Gas oder Dampf zu absorbiren, von allen Reinigungsmitteln dasjenige, welches die glücklichsten Wirkungen macht; eine in Verwesung begriffene Leiche, welche man mit gröblichem Kohlenpulver bedeckt, verliert allen üblen Geruch.

Vierter Theil[1].

Allgemeiner Theil.

Schreibweise der Formeln.

Bedeutung der Formeln.

§ 2450. Es ist ein so allgemein verbreitetes Vorurtheil, dass man durch chemische Formeln die atomistische Zusammensetzung der Körper ausdrücken kann, d. h. die wirkliche Anordnung ihrer Atome, dass es mich vielleicht Mühe kosten wird, einige meiner Leser vom Gegentheil zu überzeugen; so z. B. erscheint die Präexistenz der Schwefelsäure und des Baryts im schwefelsauren Baryt so einleuchtend, so conform allen errungenen Wahrheiten, dass es als eine Verwegenheit erscheint, diese Ansicht bekämpfen zu wollen. Und doch ist nichts leichter, als darzuthun, dass sie auf Illusion, auf falscher Auslegung der Erscheinungen beruht.

Die, welche annehmen, der schwefelsaure Baryt enthalte Schwefelsäure und Baryt, beide als solche, stützen sich auf die

---

1) Der Leser wird benachrichtigt, dass ich glaubte, mich in diesen ganzen vierten Theil meiner Bezeichnungsweise bedienen zu müssen, um meine Ansichten über die theoretischen Entwicklungen besser wiedergeben zu können. Um übrigens einen Uebergang von meiner Bezeichnungsweise zu der älteren zu haben, darf man nur den Kohlenstoff und Sauerstoff (Schwefel und Selen) verdoppeln, ohne an den Zeichen des Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, der Metalle, des Chlor, Brom, Iod und Fluor etwas zu ändern (§ 2458).

Thatsache, dass dieses Salz sich durch die unmittelbare Vereinigung seiner Bestandtheile bildet und wieder in diese zerlegt werden kann. Allein der schwefelsaure Baryt entsteht auch durch die Verbindung von schwefliger Säure mit Baryumhyperoxyd oder durch die von Schwefelbaryum mit Sauerstoff und man kann den schwefelsauren Baryt gleichfalls wieder in schweflige Säure oder Schwefelbaryum umwandeln. Wenn sich die Zusammensetzung der Atome in einer chemischen Verbindung aus ihrer Bildungsweise ableiten liesse, so hätte man für den schwefelsauren Baryt wenigstens drei verschiedene Formeln:

$$SO_3 + Ba_2O$$
$$SO_2 + Ba_2O_2$$
$$SBa_2 + O_4.$$

Nun die Gründe, warum die Chemiker der ersten Formel den Vorzug geben: sie hat den Vortheil, in uns die Erinnerung an eine gewisse Zahl von ähnlichen Körpern oder Thatsachen zu erwecken und insbesondere die der doppelten Zersetzungen, deren der schwefelsaure Baryt fähig ist nach Art anderer schwefelsaurer Salze oder anderer Barytsalze. Wenn wir uns den schwefelsauren Baryt als die Verbindung einer Säure und einer Basis denken, so geschieht dies weniger, um die Art der Bildung dieses Salzes durch die unmittelbare Verbindung der Säure und Base auszudrücken, als um an seine Aehnlichkeit in Bezug auf chemische Umwandlungen mit dem schwefelsauren Blei und Eisen, mit dem phosphorsauren oder salpetersauren Baryt zu erinnern; wir wollen so daran erinnern, dass man im schwefelsauren Baryt das Baryumoxyd durch Bleioxyd oder Eisenoxyd ersetzen und ihn in andere Barytsalze umwandeln kann; mit einem Wort, die Formel, welche aus dem schwefelsauren Baryt gleichsam ein doppeltes Gebäude bildet, zusammengesetzt aus Säure und Basis, soll daran erinnern, dass man diesen Körper durch doppelte Zersetzung in eine gewisse Anzahl analoger Zusammensetzungen verwandeln kann. Dies ist der wahre Sinn der dualistischen Lehre und der darauf gegründeten Nomenclatur; er schliesst für gewisse Erklärungen die Anwendung jener Formeln nicht aus, welche den schwefelsauren Baryt als eine Verbindung von schwefliger Säure mit Baryumhyperoxyd oder Sauerstoff und Schwefelbaryum betrachten. Wenn letztere Formeln weniger Analogieen aus-

drücken als die dualistische Formel, so haben sie ihrerseits auch gewisse Beziehungen in Zusammensetzung und Reaction, welche durch die Bezeichnung des schwefelsauren Baryts als eine Verbindung von Säure und Basis nicht bemerkbar gemacht wurden.

Vor zwanzig Jahren riefen die ersten Arbeiten über den Alkohol und Aether sehr lebhafte Erörterungen hervor. Die Chemiker waren in zwei Lager getheilt: die eine Partei stellte sich den Aether als eine Verbindung von Aethyl und Sauerstoff vor, die andere als eine Verbindung von Wasser und Zweifachkohlenwasserstoff; jede der beiden Parteien führte zahlreiche Thatsachen zur Unterstützung ihrer Ansicht auf. Heutzutage ist die Theorie vom Aethyl fast allgemein angenommen (unter einer allerdings modificirten Gestalt). Geschah dies wirklich, weil die Aethyltheorie als wahrer als die des Zweifachkohlenstoffs erkannt wurde? Ich glaube nicht: meiner Ansicht nach sagen beide Theorien weniger, als sie sich zu behaupten anmassen; weder die eine, noch die andere giebt die absolute Zusammensetzung des Aethers, beide thun weiter nichts, als eine gewisse Reihe von Analogien anzuführen; nur dass die Aethyltheorie mehr Analogien umfasst, als die Theorie vom Zweifachkohlenwasserstoff; und was das Glück der ersten gemacht hat, ist, dass die Analogien, welche sie ausdrückt, von derselben Ordnung sind wie die, welche machten, dass man der Formel des schwefelsauren Baryts als Verbindung von Säure und Basis den Vorzug gab. Natürlich musste die Aethyltheorie die des Doppeltkohlenwasserstoffs überleben, da sich in der anorganischen Chemie die dualistische Formel des schwefelsauren Baryts erhielt, unter Ausschluss der Formeln, welche an andere Arten der Bildung dieses Salzes erinnern. Dieses, wohl verstanden, hindert nicht, dass die Formel vollkommen rationell sei, welche den Alkohol als eine Verbindung von Wasser und Zweifachkohlenwasserstoff darstellt, da man den Alkohol in Wasser und ölbildendes Gas umwandeln kann, gerade so, wie man die umgekehrte Reaction bewirken und das ölbildende Gas in Alkohol umwandeln kann.

Soll ich von zwei auf die Salze des Ammoniaks und der organischen Basen anwendbaren Theorieen sprechen? Die Theorie des Ammonium erinnert an den doppelten Austausch, deren diese Salze fähig sind, und die Analogie, welche sie in dieser Beziehung mit den Metallsalzen bieten; sie entspricht der Aethyltheorie. Die Ammoniaktheorie drückt die Bildung der Ammoniaksalze durch Ver-

bindung des Alkali mit den Säuren aus; sie entspricht der Zweifach-kohlenwasserstofftheorie. Nach der Analogie, welche man auszudrücken beabsichtigt, wird man zwischen den Formeln nach der einen und nach der andern Theorie wählen können.

Fasst man das Ganze zusammen, so drücken chemische Formeln nur Beziehungen und Analogien aus und können nur diese ausdrücken; die besten sind diejenigen, welche die meisten Beziehungen und Analogien andeuten.

Dieser Charakter der chemischen Formeln macht offenbar alle die Discussionen über die Frage überflüssig, in welcher Form dies und jenes Element oder diese und jene Gruppe von Elementen in eine Verbindung eingegangen sei, welche man aus dieser Verbindung ausziehen, oder in dieselbe einführen kann, wenn man mit dieser Form keine bestimmte Vorstellung über chemische Reactionen oder Eigenschaften verbindet. Ich begreife, dass man von gewissen Stickstoffsubstanzen sagt, sie enthalten den Stickstoff in der Form von Salpetergas NO_2, um damit auszudrücken, dass sie beim Erhitzen explodiren wie salpetersaure Salze, dass sie sich durch Schwefelwasserstoff reduciren lassen u. s. w.; ich begreife ferner, dass man zwei isomere Verbindungen unterscheidet, wie methylessigsauren und äthylameisensauren Aether, indem man sagt, der eine enthalte Kohlenstoff und Wasserstoff in der Form von Aethyl und Formyl, um damit anzudeuten, dass man durch Behandlung beider Verbindungen mit demselben Reagens aus der einen Holzgeist und Essigsäure, aus der andern Weingeist und Ameisensäure erhalte. Hier hat die Form einen bestimmten Sinn; die Art und Weise, sie graphisch darzustellen, d. h. durch Zeichen die Reactionen darzustellen, denen jede Form entspricht, wird wohl für zwei Chemiker nicht dieselbe sein und doch im Grunde dieselbe Thatsache, dieselben Beziehungen ausdrücken können. Zwei Experimentatoren können daher über die Form eines Elements oder einer Gruppe von Elementen nur dann streiten, wenn sich beide derselben Zeichen, derselben Formeln bedienen, um dieselben Dinge auszudrücken; die Discussion kann nur in diesem Falle einen Zweck haben, wenn der eine durch das Experiment beweist, dass sein Gegner sich über eine Thatsache getäuscht hat, eine mangelhafte Analyse ausgeführt hat, oder eine Reaction schlecht beobachtet hat. Die ganze Discussion bleibt dagegen nothwendiger Weise unfruchtbar, wenn sie

lediglich auf die Anordnung der Formeln gerichtet ist, bis man über die Thatsachen einig ist. Nicht jedoch, als wenn die Wahl der Bezeichnung eine durchaus gleichgiltige Sache wäre; ich betrachte vielmehr eine rationelle und regelmässige Bezeichnung als ein wesentliches Werkzeug des Fortschrittes, als ein mächtiges Mittel, die Vorstellungen hervorzurufen und zu entwickeln. Eine Bezeichnung ist um so besser, je mehr Analogien für den Geist sie hervorruft, je mehr fruchtbare Gedanken sie an die Hand giebt; sie kann kurz gefasst und richtig, weitschweifig und verwirrt sein, wie die Mund- und Schriftsprache; es sind dies Eigenschaften oder Fehler, welche der Individualität eines Jeden anhängen, die wir beseitigen oder verbessern können durch mehr oder weniger Anstrengung.

Man kann demnach ohne Zweifel in der Schätzung der Tauglichkeit einer Bezeichnungsweise verschiedener Ansicht sein: eine Art von Zeichen, welche uns ausdrucksvoll und ergreifend erscheint, und mit deren Gebrauch wir uns befreundet haben, kann nicht denselben Werth in den Augen anderer Chemiker haben, welche an eine andere Bezeichnung gewöhnt sind. Was ich indessen nicht begreifen kann, ist, dass Chemiker, von denen jeder gewissermassen eine eigene Sprache spricht, über diese in Discussion mit einander kommen, bevor sie über die Thatsachen einig sind. Dergleichen Discussionen sind stets ohne Resultat, entweder weil jeder, ohne es zu ahnen, dieselben Thatsachen in einer Sprache ausdrückt, welche vom Gegner nicht verstanden wird, oder weil beide der Formelsprache einen Sinn beilegen, den sie nicht haben kann, nämlich den, die Anordnung der Atome auszudrücken. Die Chemiker würden einander unfehlbar verstehen, wenn sie die Worte, deren sie sich bedienen, einander in bestimmte Ausdrücke übersetzen würden, wenn sie sich desselben Masses, derselben Einheit für die Vergleiche bedienen würden, um die von ihnen beobachteten Beziehungen auszudrücken.

Ich habe vor einigen Jahren Untersuchungen über mehrere neue Platinverbindungen veröffentlicht. Meine Ergebnisse wurden nicht bestritten, aber meine Formeln lebhaft angegriffen. Um an die so vollständige Analogie zu erinnern, welche diese Verbindungen mit den Ammoniaksalzen und den gewöhnlichen Metallsalzen darbieten, um zugleich die Beziehungen auszudrücken, welche zwischen ihnen und andern Platinsalzen bestehen, stellte ich sie dar als aus einem

Ammoniak gebildet, worin der Wasserstoff durch ein oder das andere Aequivalent des Platins ersetzt war: was ist einfacher, um anzuzeigen, dass man in diesen Verbindungen eine ganze Reihe von doppelten Zersetzungen bewirken könne, welche den gewöhnlichen doppelten Zersetzungen ganz ähnlich sind? Doch findet ein Chemiker diese Formeln ganz ungereimt, indem er ihnen offenbar einen Sinn beilegt, der weit von meiner Vorstellung entfernt war und behauptet, eine ungezwungenere Ansicht aufzustellen, wenn er meine Verbindungen als mit Ammoniak gepaarte Platinsalze betrachtet: so ist für ihn mein salpetersaures Platinammonium oder Platinamin salpetersaures Platinoxyd mit Ammoniak gepaart. Mein ehrenwerther Gegner wird mir erlauben, ihm zu sagen, dass er sich über den Sinn meiner und seiner eigenen Formeln täusche: beide können weiter nichts darstellen, als einfache Beziehungen zu den Reactionen und nicht die Anordnung der Atome; da wir nun über diese Beziehungen und Reactionen einig sind, so weichen wir lediglich in der Art und Weise ab, dieselben in der Sprache bemerkbar zu machen, in welcher wir uns ausdrücken. Es bleibt daher allein zu wissen übrig, wer von uns beiden die verständlichste und deutlichste Sprache spricht; es ist dies ein Punkt, den der Leser würdigen kann, wenn er die Principien kennen wird, auf welche sich meine Bezeichnungsweise gründet, und er wird diese in den folgenden Paragraphen erklärt finden.

Chemische Gleichungen, Radicale.

§ 2451. Die chemischen Formeln sind, wie wir sagten, nicht bestimmt, die Anordnung der Atome darzustellen, sondern sie haben zum Zweck, auf die einfachste und bestimmteste Weise die Beziehungen zu veranschaulichen, welche die Körper in Bezug auf ihre Umwandlungen unter einander verbinden.

Jede Umwandlung, jede Reaction lässt sich durch eine *Gleichung* zwischen den auf einander einwirkenden Substanzen und den Producten der Umwandlung ausdrücken. Einen Körper durch eine *rationelle Formel* ausdrücken heisst durch nach Uebereinkunft angenommene Zeichen eine gewisse Anzahl von Gleichungen zusammenfassen, worin dieser Körper vorkommt, während ein anderer Körper als Einheit angenommen ist. Die rationellen Formeln sind sonach gewissermassen zusammengezogene Gleichungen.

lediglich auf die Anordnung der Formeln gerich…
die Thatsachen einig ist. Nicht jedoch, als …
zeichnung eine durchaus gleichgiltige Sache …
mehr eine rationelle und regelmässige …
liches Werkzeug des Fortschrittes, …
Vorstellungen hervorzurufen und zu …
ist um so besser, je mehr Ana…
je mehr fruchtbare Gedanken …
gefasst und richtig, weitsch…
und Schriftsprache; es sin…
der Individualität eines Je…
bessern können durch …

Man kann demn…
lichkeit einer Bezei…
Art von Zeichen, w…
und mit deren Ge…
selben Werth in … $+ Cl - H - Cl$
andere Bezeich… $(C_7H_5O) + O - 2H - Cl$
fen kann, i… $Cl_2 + C_7H_5O + KO - H - KO;$
eine eigene …
kommen, … $NO = NH_3 - H + C_7H_5O,$
Discussi… $H_7NO = 2NH_3 - 2H + 2(C_7H_5O),$
zu ahne… $C_7H_7NO = NH_3 - H + C_7H_5O.$
vom … es heisst mit Worten: das Benzamid verhält sich in den …
spra… …enen Processen wie Ammoniak, welchem 1 Atom Wasserstoff
den … …t und dafür die Elemente C_7H_5O *substituirt* sind. Als rationelle
de… …formel des Benzamids in Beziehung auf Ammoniak bezogen, wird
…man daher schreiben:

$$NH_2(C_7H_5O) \text{ oder } N\begin{cases} C_7H_5O \\ H \\ H \end{cases}$$

Chemische Processe der Art wie die vorhergegangenen, wo zwei Körper durch gegenseitige Zersetzung zwei andere Körper erzeugen, sind bekannt unter dem Namen *doppelte Zersetzungen*. Man kann sie in der That als Substitutionen oder Austausche der Elemente darstellen, welche bei beiden vorhandenen Körpern stattfinden. Im ersten Process tauscht das Chlorbenzoïl die Elemente

603
worin der Wasserstoff durch ein oder das andere
ersetzt war; was ist einfacher, um …
Verbindungen eine ganze Reihe von doppelt…
können, welche den gewöhnlichen doppelt…
sind? Doch findet ein Chemiker diese
er ihnen offenbar einen Sinn bei-
…ung entfernt war und behauptet,
…llen, wenn er meine Verbin-
…salze betrachtet; so ist für
oder Platinamin salpeter-

…nd das Ammoniak vertauscht H gegen die Ele-

$$\ldots + N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

$$C_7H_5O$$
$$H$$

… Benzoësäure C_7H_5O

$$\ldots\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

$$\ldots\ H \quad + \quad 2N\begin{cases}C_7H_5O\\H\\H\end{cases}$$

…n Process tauscht das Benzamid C_7H_5O gegen H … H gegen C_7H_5O ein:

$$N\begin{cases}C_7H_5O\\H\\H\end{cases} + O\begin{cases}H\\K\end{cases}$$

$$= N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + O\begin{cases}C_7H_5O\\K\end{cases}$$

Radicale oder ***Rückstände*** nenne ich die Elemente aller Körper, welche so durch eine doppelte Zersetzung in andere umgewandelt werden können oder durch ähnliche Processe in dieselben eintreten können. So enthält das Chlorbenzoïl, die wasserfreie Benzoësäure, das Benzamid das Radical C_7H_5O (Benzoïl); Ammoniak, Wasser, Kali enthalten das Radical H (Wasserstoff). Da andrerseits in den angeführten Beispielen der Austausch nicht allein zwischen Benzoïl und Wasserstoff, sondern auch zwischen Chlor und Stickstoff (das Chlorbenzoïl wird Stickstoffbenzoïl und Wasserstoff), sowie zwischen Sauerstoff und Stickstoff (Benzoïloxyd wird Stickstoffbenzoïl und Stickstoffwasserstoff, Stickstoffbenzoïl und Stickstoffwasserstoff wird Benzoïl- und Kaliumoxyd) stattfindet, so ist die Benennung Radical auch auf das Chlor des Chlorbenzoïls und der Chlorwasserstoffsäure, auf

Nehmen wir z. B. folgende Processe an: Chlorbenzoïl und Ammoniak geben Benzamid und Chlorwasserstoffsäure; wasserfreie Benzoësäure und Ammoniak geben Benzamid und Wasser; Benzamid und Aetzkali geben Ammoniak und benzoësaures Kali. Diese Processe lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$C_7H_5OCl + NH_3 = C_7H_7NO + HCl,$$
$$C_{14}H_{10}O_3 + 2NH_3 = 2C_7H_7NO + H_2O,$$
$$C_7H_7NO + KHO = NH_3 + C_7H_5KO_2.$$

Diese drei Gleichungen oder die Ausdrücke Benzamid C_7H_7NO und Ammoniak NH_3 kommen in jeder vor und lassen sich so schreiben:

$$C_7H_7NO = NH_3 + C_7H_5OCl + HCl$$
$$2C_7H_7NO = 2NH_3 + C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$$
$$C_7H_7NO = NH_3 + C_7H_5CO_2 + KHO,$$

oder auch

$$C_7H_7NO = NH_3 + C_7H_5O + Cl - H - Cl$$
$$2C_7H_7NO = 2NH_3 + 2(C_7H_5O) + O - 2H - Cl$$
$$C_7H_7NO = NH_3 + C_7H_5O + KO - H - KO;$$

dies giebt endlich:

$$C_7H_7NO = NH_3 - H + C_7H_5O,$$
$$2C_7H_7NO = 2NH_3 - 2H + 2(C_7H_5O),$$
$$C_7H_7NO = NH_3 - H + C_7H_5O.$$

Dies heisst mit Worten: das Benzamid verhält sich in den angegebenen Processen wie Ammoniak, welchem 1 Atom Wasserstoff fehlt und dafür die Elemente C_7H_5O *substituirt* sind. Als rationelle Formel des Benzamids in Beziehung auf Ammoniak bezogen, wird man daher schreiben:

$$NH_2(C_7H_5O) \text{ oder } N\left\{\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

Chemische Processe der Art wie die vorhergegangenen, wo zwei Körper durch gegenseitige Zersetzung zwei andere Körper erzeugen, sind bekannt unter dem Namen *doppelte Zersetzungen*. Man kann sie in der That als Substitutionen oder Austausche der Elemente darstellen, welche bei beiden vorhandenen Körpern stattfinden. Im ersten Process tauscht das Chlorbenzoïl die Elemente

C_7H_5O gegen H ein und das Ammoniak vertauscht H gegen die Elemente C_7H_5O:

$$Cl, C_7H_5O + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

$$Cl, H \quad + \quad N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Im zweiten Process tauscht die wasserfreie Benzoësäure C_7H_5O gegen H und das Ammoniak H gegen C_7H_5O ein:

$$O\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right. + 2N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

$$= O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \quad + \quad 2N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Beim dritten Process tauscht das Benzamid C_7H_5O gegen H und das Kali H gegen C_7H_5O ein:

$$N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right. \quad + O\left\{\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right.$$

$$= N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right.$$

Radicale oder *Rückstände* nenne ich die Elemente aller Körper, welche so durch eine doppelte Zersetzung in andere umgewandelt werden können oder durch ähnliche Processe in dieselben eintreten können. So enthält das Chlorbenzoïl, die wasserfreie Benzoësäure, das Benzamid das Radical C_7H_5O (Benzoïl); Ammoniak, Wasser, Kali enthalten das Radical H (Wasserstoff). Da andrerseits in den angeführten Beispielen der Austausch nicht allein zwischen Benzoïl und Wasserstoff, sondern auch zwischen Chlor und Stickstoff (das Chlorbenzoïl wird Stickstoffbenzoïl und Wasserstoff), sowie zwischen Sauerstoff und Stickstoff (Benzoïloxyd wird Stickstoffbenzoïl und Stickstoffwasserstoff, Stickstoffbenzoïl und Stickstoffwasserstoff wird Benzoïl- und Kaliumoxyd) stattfindet, so ist die Benennung Radical auch auf das Chlor des Chlorbenzoïls und der Chlorwasserstoffsäure, auf

den Stickstoff des Ammoniaks und Benzamids, auf den Sauerstoff des Wassers und der wasserfreien Benzoësäure etc. anwendbar, u. s. w.

Man sieht hienach, dass ich im Gegensatze zu den meisten Chemikern *den Ausdruck Radical im Sinne der Beziehung, und nicht in dem eines isolirbaren oder isolirten Körpers nehme.* Ich unterscheide sonach zwischen Radical Wasserstoff und Gas Wasserstoff, Radical Chlor und freiem Chlor; weil besser, wenn man freien Wasserstoff oder freies Chlor durch rationelle Formeln darstellen will, leitet das Studium der Processe dazu, das Gas Wasserstoff durch die zwei Radicale H H und das Gas Chlor durch die zwei Radicale Cl Cl zu schreiben. Nach der gewöhnlichen Nomenclatur wäre das Gas Wasserstoff Wasserstoffhydrür und das Gas Chlor Chlorchlorür, d. h. das Gas Chlor und das Gas Wasserstoff entstehen durch doppelte Zersetzungen oder können doppelte Zersetzungen veranlassen, ganz ähnlich denen, welche uns bestimmen, das Bittermandelöl Benzoïlhydrür und das gechlorte Oel Benzoïlchlorür zu nennen:

Wasserstoffgas oder Wasserstoffhydrür	. H, H
Bittermandelöl oder Benzoïlwasserstoff	. H, $C_7 H_5 O$
Chlorgas oder Chlorchlorür	. Cl, Cl
Gechlortes Bittermandelöl oder Chlorbenzoïl	Cl, $C_7 H_5 O$.

Wenn man z. B. Chlorgas mit Kali behandelt, so erhält man Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali in Folge einer doppelten Zersetzung, ganz ähnlich der, welche die Entstehung von Chlorkalium und benzoësaurem Kali bei der Behandlung von Chlorbenzoïl mit Kali veranlasst:

$$\mathrm{Cl, Cl} + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right. \qquad \mathrm{Cl, C_7 H_5 O} + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right.$$

$$= \mathrm{Cl, K} + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right. = \mathrm{Cl, K} \qquad + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_7 H_5 O}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right.$$

Es versteht sich demnach von selbst, dass ich, wenn ich von einem Radical spreche, damit keinen Körper bezeichnen will von der Form und den Eigenschaften, die er im isolirten Zustande hätte; sondern ich unterscheide einfach die *Beziehung*, nach welcher gewisse Elemente oder Gruppen von Elementen sich substituiren oder aus einem Körper in den andern übergehen. Uebrigens zeigt

die oberflächlichste Beobachtung, wie gross der Unterschied ist zwischen einem Element, wie es sich in freiem Zustande zeigt, und demselben Element, wenn es eine Verbindung eingegangen; es wird Niemandem einfallen, die chemischen Eigenschaften der schwarzen Kohle oder des Diamants mit denen des Kohlenstoffs identificiren zu wollen, wie er in jenen Tausenden der sogenannten organischen Verbindungen vorkommt; die gewöhnlichste Logik zwingt zu derselben Unterscheidung bezüglich des Chlors und Wasserstoffs und im Allgemeinen rücksichtlich aller einfachen oder zusammengesetzten Körper.

Wie man oben gesehen hat, bediene ich mich gewöhnlich als *Zeichen der doppelten Zersetzung* des Komma oder der Zeilenklammer, um die Radicale eines Körpers zu trennen. Diese Zeichen werden überflüssig, wenn die Radicale einfach sind, wie in der Salzsäure oder im Chlorgas. Bisweilen jedoch, wenn ein Körper, wie Wasser oder Ammoniak, mehrere Atome desselben einfachen Radicals enthält, kann die Zeilenklammer gleichfalls von zweckmässiger Anwendung für das Verständniss der Processe sein. Um anzuzeigen, dass ein Radical die Elemente von zwei andern Radicalen enthalte, oder dass es selbst einer doppelten Zersetzung unterlegen ist, in Folge dessen eines seiner Elemente durch ein anderes Element oder durch eine Gruppe von Elementen ersetzt wurde, kann man sich der Parenthese bedienen, wie in folgenden Formeln:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_4 (NO_2) O \\ H \end{matrix} \right. \qquad Cl, As(C_2 H_5)_2$$

Nitrobenzoësäure. Chlorarsenäthyl.

Ich will nicht auf diese Zeichen bestehen, welche Jeder nach Belieben abändern kann, wie es gerade für die typographischen Verhältnisse passt, vorausgesetzt, dass man ihnen stets eine bestimmte Bedeutung beilegt.

Doppelte Zersetzung, Wirkung der Typen.

§ 2452. Die doppelte Zersetzung ist, wie gesagt, die Interpretation der Processe in die chemische Sprache, indem sie durch eine Gleichung ausgedrückt werden, deren beide Glieder aus zwei Ausdrücken bestehen. Diese Form der Processe ist bei weitem die häufigste in der Chemie; in der Praxis giebt sie stets die bestimm-

testen Resultate und auf sie ist der Wesenheit nach die dualistische Nomenclatur gegründet.

Es giebt allerdings einige Processe, welche, wenigstens für unsere unmittelbare Wahrnehmung, keine doppelten Zersetzungen zu sein scheinen, mag nun die Zahl der Ausdrücke in den beiden Gliedern der Gleichung differiren, oder diese Zahl ist zwar dieselbe, aber die Natur der Producte lässt auf eine andere Art Process schliessen.

Chlorwasserstoffsäure und Zink liefern zwei Producte, Wasserstoff und Chlorzink (Verdrängung des Wasserstoffs durch das Zink); Phosphorsuperchlorid und Benzoësäure liefern drei Producte, Chlorwasserstoffsäure, Chlorbenzoïl und Phosphoroxychlorür (Umwandlung von zwei Körpern in drei); Chlor und Wasserstoff liefern ein einziges Product, die Salzsäure (unmittelbare Verbindung zweier Körper); Cyanquecksilber verwandelt sich beim Erhitzen in Cyan und metallisches Quecksilber (Zersetzung eines Körpers). Es erscheint auf den ersten Augenblick schwierig, doppelte Zersetzungen in diesen vier Fällen zu sehen; doch prüfen wir jeden für sich.

α. Die Entwicklung des Wasserstoffgases durch Zink und Chlorwasserstoffsäure kann als doppelte Zersetzung interpretirt werden.

Wie wir bereits gesagt haben, wird die rationelle Formel des Wasserstoffatoms durch H H ausgedrückt; die Analogie leitet darauf, ebenso das Atom des metallischen Zinks durch Zn Zn darzustellen. Dies angenommen, kann man sagen, statt anzunehmen, das Zink verdränge einfach den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure, die Entwicklung von Wasserstoff sei die Wirkung von zwei doppelten Zersetzungen, welche sich in einem so kurzen Zeitraum folgen, dass unsere Sinne lediglich das Endresultat erfassen. So würde bei der ersten doppelten Zersetzung ein Zinkatom mit einem Atom Chlorwasserstoffsäure ein Atom Zinkhydrür und ein Atom Chlorzink bilden:

$$Zn\,Zn + Cl\,H = Zn\,H + Cl\,Zn\,;$$

und das Zinkhydrür verwandelte sich bei Berührung mit einem andern Atom Chlorwasserstoffsäure sogleich durch eine zweite doppelte Zersetzung in Chlorzink:

$$Zn\,H + Cl\,H = H\,H + Cl\,Zn.$$

Das Zinkhydrür wäre danach ein Zwischenproduct, dessen weitere und unmittelbare Zersetzung in Berührung mit Chlorwasserstoff-

säure Wasserstoffgas H H liefern würde. Diese Interpretation kann fingirt erscheinen, da man das Zinkhydrür nicht einmal kennt, dessen Bildung sie voraussetzt. Doch nachstehende Thatsache macht meine Erklärung wahrscheinlicher als sie gleich anfangs erscheint: man weiss, dass sich Kupfer für sich in Chlorwasserstoffsäure (bei Luftabschluss) nicht auflöst, während sich eine Legirung von Zink und Kupfer in derselben Säure unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst zu einem Gemenge von Chlorzink und Chlorkupfer. Wenn man auf diesen Process die angeführte Interpretation anwendet, so hat man als erste doppelte Zersetzung:

$$Cu_2\,Zn + Cl\,H = Cu_2\,H + Cl\,Zn.$$

Hier erscheint das Kupferhydrür als Zwischenproduct; nun weiss man aus den Beobachtungen, denen man die Entdeckung dieses Körpers verdankt, dass Kupferhydrür in Berührung mit Salzsäure Wasserstoffgas entwickelt; die zweite doppelte Zersetzung wird alsdann:

$$Cu_2\,H + Cl\,H = H\,H + Cl\,Cu_2.$$

Wenn man so die Entwicklung von Wasserstoffgas durch Zink und Salzsäure als das Resultat von zwei aufeinander folgenden Zersetzungen darstellt, so kann man die Thatsache der Auflösung des mit Zink legirten Kupfers ganz ungezwungen in die Kategorie der gewöhnlichen chemischen Processe einreihen. Eine Auflösung, die man auf rationelle Weise nicht erklären kann, wenn man die Wasserstoffentwicklung als die Wirkung einer einfachen Veränderung ansieht.

Folgende Erscheinung dient gleichfalls zur Unterstützung meiner Interpretation. Wenn man Wasserstoffgas mittelst Zink und Salzsäure entwickelt und einen Ueberschuss von concentrirtem Quecksilberchlorid aufmerksam auf die in Thätigkeit begriffene Masse setzt, so sieht man, dass das Aufbrausen abnimmt und oft plötzlich aufhört, während Zinkamalgam entsteht. Hier begreift man abermals die Erscheinung leicht, wenn man wie oben annimmt, Zink und Salzsäure bilden zuerst Chlorzink und Zinkhydrür, dann bewirke das Zinkhydrür eine neue doppelte Zersetzung, wenn es mit dem Quecksilberchlorid zusammentrifft:

$$Zn\,H + Cl\,Hg = Zn\,Hg + Cl\,H.$$

Diese Erscheinung erklärt sich gleichfalls nicht gut, wenn man die Entwicklung von Wasserstoff durch Zink und Salzsäure als das Resultat einer Verdrängung annimmt.

β. Zwei Körper, Phosphorhyperchlorid und Benzoësäure, liefern bei ihrer gegenseitigen Einwirkung drei Producte: Chlorbenzoïl, Chlorwasserstoffsäure und Phosphoroxychlorür.

Wir schreiben die Gleichung auf folgende Weise:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ H \end{matrix} \right. + Cl_3 PCl_2 = \frac{Cl, C_7 H_5 O}{Cl \quad H} + Cl_3, PO$$

Benzoësäure-hydrat.	Phosphor-hyperchlorid.	Chlorbenzoïl plus Chlor-wasserstoffsäure.	Phosphor-oxychlorid.

Wenn das zweite Glied der Gleichung auf zwei Ausdrücke reducirt wird, so wird die doppelte Zersetzung evident: die Benzoësäure tauscht Sauerstoff, O, gegen sein Aequivalent Chlor, Cl_2, aus, aber das Product dieses Austausches zersetzt sich im Augenblicke des Freiwerdens; Chlorbenzoïl und Chlorwasserstoffsäure sind hier gewissermassen gegenseitige *Ergänzungen*. Dieser Fall steht aber nicht allein; man beobachtet ihn gewöhnlich, wenn ein organisches Oxyd in sein Chlorür übergeht, man hätte:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right. + Cl_3, PCl_2 = \frac{Cl, C_7 H_5 O}{Cl, C_7 H_5 O} + Cl_3, PO$$

Wasserfreie Benzoësäure.	Phosphor-hyperchlorid.	2 At. Chlor-benzoïl.	Phosphor-oxychlorid.

Hier, wo zwei Körper zwei andere erzeugen, würde die doppelte Zersetzung wohl von Niemandem angefochten; und ist die Gleichung, welche sie ausdrückt, der vorigen nicht ganz ähnlich.

γ. Viele Körper, wie Sauerstoff, Chlor u. s. w. scheinen sich unmittelbar und einfach mit andern Körpern zu verbinden; allein es lässt sich diese Verbindung auch als eine doppelte Zersetzung betrachten.

Wenn, wie wir annehmen, das freie Chloratom Cl Cl enthält, und das freie Wasserstoffatom H H, so wird man ganz naturgemäss darauf geleitet, die Bildung der Chlorwasserstoffsäure als das Resultat einer doppelten Zersetzung anzusehen:

$$Cl\,Cl + H\,H = Cl\,H + Cl\,H.$$

Diese Interpretation ist um so rationeller, als man bei der Einwirkung des Chlors auf organische Substanzen immer sieht, dass eine *gleiche Zahl* von Chloratomen eintreten, dass die Aufnahme des Chlors ohne Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure stattfindet, oder auch der Austritt von Wasserstoff unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure, wie in folgenden Beispielen:

$$C_2H_6O + Cl_2 = 2HCl + C_2H_4O$$

Alkohol. Aldehyd.

$$C_2H_4O_2 + Cl_6 = 3HCl + C_2HCl_3O_2$$

Essigsäure. Chloressigsäure.

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2,$$

Oelgas. Holländische Flüssigkeit.

$$C_6H_6 + Cl_6 = C_6H_6Cl_6$$

Benzin. Trichlorbenzin.

In den Fällen, wo sich Chlorwasserstoffsäure bildet, ist die doppelte Zersetzung einleuchtend, wenn es wahr ist, dass sie das freie Chlor und der freie Wasserstoff bei ihrem Zusammentreffen bewirken; in den andern Fällen, wo der Process nur zur Bildung eines Productes ohne Chlorwasserstoffsäure Veranlassung giebt, scheint es im ersten Augenblick schwierig anzunehmen, dass etwas Anderes als eine reine und einfache Aufnahme von Chlor durch die organische Substanz stattfinde.

Doch bei aufmerksamer Prüfung aller Körper, welche aus einer ähnlichen unmittelbaren Verbindung hervorgehen, entdeckt man eine Eigenschaft, welche eine wirkliche doppelte Zersetzung andeutet, welche stattfindet, *ohne dass die erzeugte Salzsäure in Freiheit gesetzt werde.* In der That hat die holländische Flüssigkeit, das Trichlorbenzin und alle gechlorten Kohlenwasserstoffe ähnlichen Ursprungs die Eigenschaft, sich in Chlorwasserstoffsäure und in ein anderes gechlortes Product zu zersetzen, wenn man sie mit alkoholischer Kalilösung behandelt;

$$C_2H_4Cl_2 \text{ wird } C_2H_3Cl + ClH$$

$$C_6H_6Cl_6 \text{ wird } C_6H_3Cl_3 + 3ClH \text{ u. s. w.}$$

Bei diesem Process reihen sich die Substanzen, welche aus der unmittelbaren Verbindung des Chlors hervorgehen, an den gewöhnlichen Fall, wo die Wirkung des Chlors die unmittelbare Bildung

von Chlorwasserstoffsäure herbeiführt. Man sieht, dass zwei Körper eine doppelte Zersetzung selbst dann bewirken können, wenn man nur ein Product erhält, welches dann die Summe der Elemente enthält, die von beiden Seiten in Freiheit gesetzt wurden, nur bleiben hier die Producte der doppelten Zersetzung, statt sich zu trennen, vereinigt.

Eine ähnliche Interpretation lässt sich über die unmittelbare Verbindung des Sauerstoffs mit andern Körpern geben. Wenn Schwefelkalium sich beim Rösten in schwefelsaures Kali, oder Bittermandelöl beim Zutritt der Luft in Benzoësäure verwandelt, so sage ich, es sei eine doppelte Zersetzung zwischen Sauerstoff und Schwefelkalium oder Bittermandelöl möglich, wie in den Fällen, wo sich das Chlor mit einem Kohlenwasserstoff verbindet, ohne unmittelbare Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure: es bleiben nämlich wie in letzterem Fall die Producte der Einwirkung des Sauerstoffs vereinigt. Das freie Sauerstoffatom ist aus mehreren (wenigstens zwei) Atomen zusammengesetzt, es bildet sich durch doppelte Zersetzung der wasserfreien Schwefelsäure und des Kaliumoxyds, allein beide Producte bleiben vereinigt und können weiter zersetzt werden, wie in dem Falle bei der holländischen Flüssigkeit:

$$SK_2 + O_3O = \underbrace{SO_3 + K_2O}_{\text{bleiben vereinigt.}}$$

Man wird ebenso sagen, bezüglich des Bittermandelöls, dass der Sauerstoff, wenn er darauf einwirkt, durch doppelte Zersetzung wasserfreie Benzoësäure und Wasser giebt, zwei Producte, welche vereinigt bleiben. Ich bediene mich hier geflissentlich der gewöhnlichen Hypothese, welche die Präexistenz der wasserfreien Säure in den Säurehydraten und Salzen annimmt, nicht weil man diese Präexistenz wirklich annehmen müsse, sondern ich bediene mich derselben als eines Bildes, um auf zwingendere Weise darzuthun, dass der Sauerstoff, wenn er sich unmittelbar mit Schwefelkalium oder Bittermandelöl verbindet, die Bildung von zwei Producten veranlasst, welche fähig sind, sich zu trennen oder ferner zu spalten. Unsere Sinne nehmen also hier die doppelte Zersetzung nicht wahr, weil sie in den Atomen vor sich geht, ohne, wie in den gewöhnlichen Fällen, die unmittelbare Trennung von zwei Producten nach sich zu ziehen.

Um sich jedoch Rechenschaft über diese Wirkung des Sauerstoffes abzulegen, braucht man sich nur daran zu erinnern, wie andere als einfach bekannte Körper, wie Chlor, Schwefel, Phosphor, sich zu zusammengesetzten Körpern, z. B. zu Kali verhalten. Wie schon gesagt wurde, verhält sich das freie Chlor zu Kali wie eine Masse von Chlorüren wie Chlorcyan, Chlorbenzoïl u. s. w. Chlor erzeugt Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali, ganz wie Chlorcyan oder Chlorbenzoïl Chlorkalium und cyansaures oder benzoësaures Kali. Es giebt demnach eine doppelte Zersetzung zwischen Chlorgas und Kali wie zwischen den erwähnten Chlorüren und Kali. Ebenso ist es mit Schwefel und Kali, denn es entsteht Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali. Ebenso auch mit Phosphor und Kali, welche bei ihrer Einwirkung auf einander Phosphorkalium und unterphosphorigsaures Kali erzeugen. In allen diesen Fällen sieht man doppelte Zersetzungen, deren Producte sich unmittelbar trennen, wenigstens bei Behandlung mit Wasser. Soll man annehmen, dass sich der Sauerstoff anders zu den zusammengesetzten Körpern verhalte als seine Analogen: Schwefel, Chlor, Phosphor? Ist es nicht rationeller, zu sagen, der Sauerstoff bewirke gleichfalls eine doppelte Zersetzung bei seiner Einwirkung auf Schwefelkalium oder auf Bittermandelöl, nur bleiben die Producte dieser doppelten Zersetzung verbunden?

δ. Wenn man mit mir annimmt, die unmittelbaren Verbindungen liessen sich auf Fälle von doppelter Zersetzung zurückführen, so wird man sich leicht entschliessen, dieselbe Interpretation auf die umgekehrten Erscheinungen anzuwenden, wo eine und dieselbe Verbindung sich in zwei andere Körper zu spalten scheint.

Die Wärme verwandelt das Cyanquecksilber in Cyangas und metallisches Quecksilber, wasserfreie Essigbenzoësäure in wasserfreie Essigsäure und wasserfreie Benzoësäure: nichts ist einfacher, als diese Processe als doppelte Zersetzungen zwischen zwei Atomen desselben Körpers darzustellen:

$$\mathrm{Cy\,Hg} + \mathrm{Cy\,Hg} = \mathrm{Cy\,Cy} + \mathrm{Hg\,Hg}$$

Cyanquecksilber. Cyanquecksilber. Cyan. Quecksilber.

$$\mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3O}\\ \mathrm{C_7H_5O}\end{matrix}\right. + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3O}\\ \mathrm{C_7H_5O}\end{matrix}\right. = \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3O}\\ \mathrm{C_2H_3O}\end{matrix}\right. + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_7H_5O}\\ \mathrm{C_7H_5O}\end{matrix}\right.$$

Wasserfreie Essigbenzoësäure. Wasserfreie Essigbenzoësäure. Wasserfreie Essigsäure. Wasserfreie Benzoësäure.

Wenn man diese Interpretation etwas gesucht findet, so wird man wenigstens ihren praktischen Nutzen nicht bestreiten; in der That Williamson, indem er die Zersetzung des essigsauren Kalks durch die Wärme in kohlensauren Kalk und Aceton als doppelte Zersetzung zwischen zwei Atomen essigsauren Kalks betrachtete, kam auf den Einfall (§ 1061ª), ein Gemenge gleicher Aequivalente baldriansauren und essigsauren Salzes zu destilliren, was ihm kohlensaures Salz und einen neuen Körper, homolog dem Aceton ergab.

Vergessen wir übrigens nicht, dass die chemischen Formeln stets nur als Beziehungen figuriren können, diese Beziehungen machen wir mehr oder weniger einleuchtend durch gewisse Bilder. Wir wissen nicht, was in Wirklichkeit im Innern des Atoms eines Körpers vorgeht, wenn er sich umwandelt; unsere Sinne werden die doppelte Zersetzung nicht anders gewahr, als die Absorption von Sauerstoff oder die Abscheidung eines Elements, durch die Prüfung gewisser Verbindungsverhältnisse in den angewendeten Substanzen und in den Producten und durch die Vergleichung dieser Verhältnisse unter sich. Was wir doppelte Zersetzung heissen, ist ein einfaches Bild, eine Interpretirung ähnlicher Beziehungen; wenn ich daher, wie ich gethan habe, die Erscheinungen der unmittelbaren Verbindung, der Zersetzung und Verdrängung auf die Fälle der doppelten Zersetzung zurückführe, so wollte ich lediglich gewisse Beziehungen an andere anknüpfen, die weit entfernter von erstern sind, als es eine oberflächliche Prüfung auf den ersten Blick erkennen lässt.

Ein und derselbe Körper kann mehrere rationelle Formeln haben.

§ 2453. Die doppelte Zersetzung, welche die häufigste Form des chemischen Processes ist, kann selbst die allgemeine Form aller Erscheinungen sein, man begreift, dass wir sie vorzugsweise vor allen andern zur Construction unserer rationellen Formeln wählten. Diese Wahl gestattet übrigens die Erhaltung der alten dualistischen Nomenclatur und die Anwendung dieser Nomenclatur auf organische Verbindungen.

Allein hier erscheint ein Punkt, worauf nicht nachdrücklich genug aufmerksam gemacht werden kann. Ist die einmal gegebene

rationelle Formel eines Körpers unveränderlich? oder mit andern Worten, hat jeder Körper nur eine rationelle Formel?

Einfach zusammengesetzte Substanzen, wie die Säuren, die Basen und die anorganischen Salze, welche in ihrem Atom nur eine kleine Zahl von Atomen einschliessen, sollen durch eine einzige rationelle Formel ausgedrückt werden, nichts ist natürlicher. Eine Verbindung von zwei oder drei einfachen Atomen wie Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelkalium kann die doppelte Zersetzung nicht auf zweierlei Weise bewirken. Allein, wenn die Zahl der Atome in einem Atom höher ist, so ist es offenbar, dass die doppelten Zersetzungen, deren es fähig ist, gleichfalls zahlreicher sein können. Dies ist insbesondere wahr für die organischen Substanzen. Wenn eine ähnliche mit verschiedenen Agentien zusammen kommt, welche im Stande sind, sie zu einer doppelten Zersetzung zu bringen, so geschieht es oft, dass sie nicht jedem von ihnen dieselbe Seite zum Angriff darbietet; die doppelte Zersetzung kann daher in verschiedenem Sinne auftreten. Eine organische Substanz, welche sich so verhält, lässt sich daher durch mehrere rationelle Formeln ausdrücken.

Das Bittermandelöl z. B. verhält sich in vielen Processen wie das Hydrür des Radicals Benzoïl:

$$H, C_7 H_5 O.$$

Diese Formel sagt, dass das Bittermandelöl für die Benzoësäure oder das Benzoïloxyd das ist, was das Wasserstoffgas für das Wasser ist, oder dass sie für Chlorbenzoïl das ist, was Wasserstoffgas für die Chlorwasserstoffsäure ist. Es entspricht folgenden Reactionen: die Berührung mit Luft verwandelt das Oel in Benzoësäure[1]); Chlor verwandelt dasselbe in Chlorbenzoïl; Kupferhydrür und Chlorbenzoïl erzeugen Oel:

$$H_2 \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right. + OO = O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right. + OH_2$$

2 Atome Bittermandelöl. — Wasserfreie Benzoësäure.

$$H, C_7 H_5 O + ClCl = Cl, C_7 H_5 O + ClH$$

Chlorbenzoïl.

---

1) Man vgl. S. 574 die Beobachtungen über die unmittelbare Verbindung des Sauerstoffes.

$$Cl, C_7 H_5 O + H Cu_2 = H, C_7 H_5 O + Cl Cu_2$$

Chlorbenzoïl. Bittermandelöl.

In andern Fällen dagegen richtet sich die doppelte Zersetzung statt auf 1 Atom Wasserstoff des Oels, auf den Sauerstoff desselben; das Oel verhält sich dann wie ein Oxyd und nicht wie ein Hydrür.

Von solcher Art ist die Wirkung des Ammoniaks, des Anilins, des Schwefelwasserstoffes auf das Bittermandelöl:

$$N_2 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right. + 3\,O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 \\ H \end{matrix} \right. = N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_7 H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix} \right. + 3\,O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.$$

2 Atome Ammoniak. 3 Atome Bittermandelöl. Wasserstoff-benzamid.

$$N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 \\ H \end{matrix} \right. = N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_7 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.$$

Anilin. Bitter-mandelöl. Benzoïl-anilid.

Je complicirter die Zusammensetzung eines Körpers ist, desto offenbarer ist es, dass die Angriffpunkte, welche er den chemischen Agentien darbieten kann, zahlreich sein müssen; daher mehrere rationelle Formeln für einen ähnlichen Körper; vermöge dieses Satzes stellt das Bittermandelöl zugleich das Hydrür des Radicals $C_7 H_5 O$ und das Oxyd des Radicals $C_7 H_5$ dar.

Nun ein anderes Beispiel, das zu demselben Schlusse führt. Nach den schönen Untersuchungen Bunsen's stellt das Cacodyl das Metall einer zahlreichen Reihe von Verbindungen, Cacodyloxyd, Schwefelcacodyl, salpetersaures Cacodyl u. s. w. dar. Allein dasselbe Cacodyl stellt auch den Ausdruck Arseniür dar in der Verbindungsreihe Methyloxyd, Schwefelmethyl, salpetersaures Methyl. Nach den Processen, die man vor sich hat, d. h. nach den Verbindungen, auf die man das Cacodyl beziehen will, wird man es durch die Formel eines Metalls [1]) (Cacodyl-Cacodylür) darstellen:

$$As\,(C H_3)_2,\ As\,(C H_3)_2,$$

oder durch die Formel eines Arseniürs (Methylarseniür),

$$As_2 \left\{ \begin{matrix} (C H_3)_2 \\ (C H_3)_2 \end{matrix} \right.$$

1) Radical nach der früheren Ansicht.

Ich erwähne noch ein drittes Beispiel. Die Cyansäure, die cyansauren Metalle, cyansauren Aether sind Oxyde des einatomigen Radicals Cyan; die Sulfocyanwasserstoffsäure ist eine Schwefelverbindung desselben Radicals:

Cyansäure oder Cyan- und Wasserstoffoxyd . . . . $CHNO = O \left\{ \begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix} \right.$,

Cyansaure Metalle oder Oxyde des Cyans u. eines Metalls $CMNO = O \left\{ \begin{matrix} Cy \\ M \end{matrix} \right.$,

Cyansaurer Aether oder Cyan- und Aethyloxyd . . . $C(C_2H_5)NO = O \left\{ \begin{matrix} Cy \\ C_2H_5 \end{matrix} \right.$

Sulfocyanwasserstoffsäure oder Schwefelcyan u. Schwefelwasserstoff . . . . $CHNS = S \left\{ \begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix} \right.$

Diese rationellen Formeln drücken aus, dass die genannten Körper doppelte Zersetzungen zeigen, worin das Radical $Cy = CN$ gegen andere Radicale ausgetauscht wird, oder dass sie aus ähnlichen doppelten Zersetzungen hervorgehen. Sie drücken ferner aus, dass die Cyansäure und Sulfocyanwasserstoffsäure für das Chlorcyan das sind, was Wasser und Schwefelwasserstoff für Chlorwasserstoffsäure sind u. s. w.

Aber dieselben cyansauren Verbindungen entstehen auch aus doppelten Zersetzungen oder zeigen doppelte Zersetzungen, welche sich nicht auf das Radical CN, sondern auf das Radical CO der kohlensauren Verbindungen oder auf das Radical CS der schwefelkohlensauren Verbindungen beziehen. So zersetzen sich Cyansäure und Wasser in Kohlensäure und Ammoniak; Kali verwandelt cyansauren Aether in kohlensaures Salz und Aethylamin; Sulfocyanwasserstoffsäure entsteht aus der gegenseitigen Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff. Es ist daher auch ganz rationell, die cyansauren Verbindungen, wovon wir sprechen, als Stickstoffverbindungen der zweiatomigen Radicale Carbonyl und Sulfocarbonyl CS darzustellen:

Cyansäure oder Stickstoffcarbonyl und Stickstoffwasserstoff $CHNO = N \left\{ \begin{matrix} CO \\ H \end{matrix} \right.$,

Cyansaure Metalle oder Stickstoffcarbonyl u. Stickstoffmetall $CMNO = N \left\{ \begin{matrix} CO \\ M \end{matrix} \right.$,

Cyansaurer Aether oder Stickstoffcarbonyl u. Stickstoffäthyl $C(C_2H_5)NO = N \left\{ \begin{matrix} CO \\ C_2H_5 \end{matrix} \right.$,

Sulfocyanwasserstoffsäure oder Stickstoffsulfocarbonyl und Stickstoffwasserstoff . . . . $CHS = N \left\{ \begin{matrix} CS \\ H \end{matrix} \right.$

Diese Formeln sagen z. B., dass die Cyansäure für das Ammoniak ist, was die Kohlensäure für das Wasser etc. Die doppelten

Zersetzungen, woraus die cyansauren Verbindungen durch die Umwandlung der kohlensauren Verbindungen entstehen, oder die durch Umwandlung der cyansauren Verbindungen kohlensaure Verbindungen liefern, lassen sich daher folgendermassen ausdrücken:

$$N\left\{\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + O,CO$$

Cyansäure. Wasser. Ammoniak. Kohlensäure.

$$N\left\{\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right. + O_2\left\{\begin{matrix}H_2\\K_2\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}H\\H\\C_2H_5\end{matrix}\right. + O_2\left\{\begin{matrix}CO\\K_2\end{matrix}\right.$$

Cyansaurer Aether. 2 Atome Kalihydrat. Aethylamin. Kohlensaures Kali.

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + S, CS = N\left\{\begin{matrix}CS\\H\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Ammoniak. Schwefelkohlenstoff. Sulfocyanwasserstoffsäure. Schwefelwasserstoff.

Der Satz, *dass ein und derselbe Körper zwei oder mehrere rationelle Formeln haben kann*, wird ohne Zweifel von den Chemikern angefochten werden, welche behaupten, durch chemische Formeln die absolute Zusammensetzung der Atome darzustellen; er wird dagegen von denen nicht geläugnet werden können, welche, wie ich, in den Formeln nur ein Mittel sehen, gewisse Beziehungen der Zusammensetzung und Zersetzung anzudeuten. Ich sage mehr: wenn man einen Körper gewissermassen in einer einzigen Formel feststellt, so verbirgt man sich oft chemische Beziehungen, wovon eine andere Formel unmittelbare Vorstellung giebt; beschränkt man sich z. B. darauf, die Cyansäure als Cyanoxyd darzustellen, so erinnert man den Geist nur an Beziehungen, welche diesen Körper an die Cyanwasserstoffsäure, an das Cyan, an die cyansauren und Cyansalze, an Chlorcyan etc. anreihen, während man sich von dem Gedanken an Kohlensäure, Carbonamid, Harnstoff, Kohlenstoffoxychlorür entfernt, alles Körper, welche so innig mit der Cyansäure vereinigt sind, wie die Bernsteinsäure, das Succinamid, das Chlorsuccinyl es mit dem Succinimid sind; wäre uns die Cyansäure im Cyan und den Cya-

salzen bekannt, so würden sie die Chemiker offenbar *Carbonimid* nennen.

Ich nenne System doppelter Zersetzung jede der rationellen Formeln, wodurch man einen Körper im Gesichtspunkte der Austausche ausdrücken kann, deren er fähig ist; das Bittermandelöl, Cacodyl, die Cyansäure bieten zwei Systeme der doppelten Zusammensetzung.

Diese Anwendung mehrerer rationeller Formeln auf einen und denselben Körper kann ohne Zweifel ihre Unbequemlichkeiten haben; so bringt sie die Nothwendigkeit mit sich, ihn mit mehreren verschiedenen Namen zu benennen; die Cyansäure wäre danach eben so wohl Cyanwasserstoffoxyd, als Wasserstoffcarbonylazotür. Allein, da unsere gegenwärtige Nomenclatur auf doppelte Zersetzungen gegründet ist (m. s. S. 599), so kann man nicht anders thun, als diese beiden Benennungen von übrigens bestimmter Bedeutung anzunehmen, ohne das Princip der Nomenclatur gänzlich zu ändern, was mir bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft kaum möglich erscheint. Uebrigens, wenn man systematisch bei Construction der rationellen Formeln vorschreitet, wenn man sie unter einander verbindet, indem man sie auf gewisse Formeltypen bezieht, so findet sich die Schwierigkeit, welche daraus hervorgehen kann, grösstentheils beseitigt. In meiner Bezeichnungsweise habe ich blos für gewisse Körper (die Aldehyde, Acetone, Amide) zwei Formeln nöthig, für den grössten Theil der übrigen genügt mir eine einzige; der gegenwärtige Zustand unserer Kenntnisse gestattet keine grössere Zahl von rationellen Formeln, die sich übrigens durch die Wahl der Formeltypen, worauf sie bezogen werden, begrenzt finden.

Einheit des Atoms; Typen der doppelten Zersetzung; Werthe der Zeichen.

§ 2454. Es ist für das ausführliche Studium der Chemie nicht hinreichend, die Bedeutung der rationellen Formeln genau zu bestimmen, indem man alle auf eine Process-Type bezieht, und dafür nach meinem Vorschlag die doppelte Zersetzung zu nehmen, weil sie die gewöhnlichste Form der anorganischen und organischen Umwandlungen ist, sondern man muss auch eine Auswahl in der *Einheit des Atoms* treffen, welches der doppelten Zersetzung fähig ist, und von

dieser Einheit die Formeln aller andern Körper ableiten. Ebenso muss man dieselben auch, nachdem man alle Körper nach dieser Einheit formulirt hat, methodisch nach ihrer Aehnlichkeit in eine gewisse Zahl von Gruppen classificiren, wofür man vergleichende Ausdrücke wählt, indem man sie selbst aus dem einzelnen Atom oder seinen einfachsten Derivaten nimmt; man bildet so Formeltypen, welche das Verständniss der Processe ganz besonders erleichtern.

Was die Atomeneinheit angeht, so giebt es keinen Körper, der sich besser für diese Wahl eignet als das *Wasser*, dessen Elemente so verschieden in ihren chemischen Eigenschaften, bei dem grössten Theil der bekannten Processe vorkommen. Man könnte ohne Zweifel jeden andern Körper zur Einheit nehmen, allein man kann sicher keinen von bequemerer Anwendung auswählen.

Ich drücke das Wasseratom durch $O H_2$ aus, indem ich das Gewicht jedes $H = 1$ und das von $O = 16$ setze. Die meisten Chemiker schreiben $O H$, andere bezeichnen $O_2 H_2$ (Werth von $H = 1$, von $O = 8$).

Es sind bei der Bezeichnung $O H_2$ zwei Punkte zu berücksichtigen: der erste betreffs der Zahl der Wasserstoffatome, welche sie im Wasser annimmt; der zweite betrifft das Atomgewicht, welches sie für die vom Wasser abgeleiteten Verbindungen durch Substitution eines andern Radicals für das Radical Wasserstoff aufstellt.

Was den ersten Punkt angeht, so ist er, abgesehen davon, dass die Bezeichnung $O H_2$ den Vortheil hat, an die Zusammensetzung des Wassers in Volumen zu erinnern, in Uebereinstimmung mit der für die organische Chemie allgemein giltigen Thatsache, *dass jedes einatomige* [1]) *Radical zwei Oxyde hat*, wovon das eine ein Atom Wasser darstellt, dessen eines Volum oder Atom Wasserstoff durch ein Aequivalent eines andern Radicals ersetzt ist, während das andere ein Atom Wasser darstellt, dessen zwei Volume oder Atome Wasserstoff durch dieses Radical ersetzt sind.

Ein Atom Wasser (2 Volume):

$$O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.$$

1) D. h. ein Radical, welches das Aequivalent eines Atoms Wasserstoff bildet.

Oxyde des Radicals Aethyl:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. \qquad O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right.$$

Alkohol (2 Vol.) Aether (2 Vol.)

Oxyde des Radicals Acetyl:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ H \end{matrix} \right. \qquad O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix} \right.$$

Essigsäurehydrat (2 Vol.) Wasserfreie Essigsäure (2 Vol.).

Eine ähnliche Bezeichnung wende ich auf die Metalloxyde an: da ein Gewicht von 39 Kalium = K das Aequivalent von 1 Wasserstoff = H, d. h. diese Quantität bei der doppelten Zersetzung ersetzen kann, so schreibe ich das Kaliumoxyd und das Kalihydrat auf folgende Weise:

Oxyde des Radicals Kalium:

$$O \left\{ \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right. \qquad O \left\{ \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} \right.$$

Kalihydrat. Kaliumoxyd.

Der zweite Punkt, worin meine Bezeichnung wesentlich von der alten Bezeichnung abweicht, besteht darin, dass ich, während OH_2 die Einheit des Atoms ausdrückt, annehme, dass das Atom vieler Körper, d. h. die möglich kleinste Menge, welche davon in einen Process eingeht, nur die Hälfte des Gewichtes habe, welches man ihm gewöhnlich beilege. Nach meiner Ansicht ist daher das Alkoholatom $C_2 H_6 O$ und nicht $C_4 H_{12} O_2$, das der Essigsäure $C_2 H_4 O_2$ und nicht $C_4 H_8 O_4$ u. s. w.; wenn man das Wasserstoffatom OH_2 oder $O H$ schreibt, so muss man nach mir die Formeln einer grossen Zahl von Substanzen halbiren, wenn sie richtig sein sollen. Mehrere Chemiker, für welche dieser Punkt heut zu Tage vollkommen bewiesen erscheint, ziehen die Beibehaltung der Formeln vor, welche ich halbire, sie verdoppeln im Gegentheil die Formel des Wassers und schreiben $O_2 H_4$ oder $O_2 H_2$: dies kommt ohne Zweifel auf eines hinaus; allein diese Chemiker sollten dann auch, um consequent zu sein, die Formeln aller Oxyde, Sulfüre, Sulphate, Carbonate, Oxalate etc. verdoppeln, und ich sehe nicht ein, welchen Vortheil diese doppelten Formeln gewähren sollten.

Wo sind die Beweise, wird man fragen, auf die ich die Nothwendigkeit stütze, viele Formeln zu halbiren, namentlich jene der Alkohole, Aldehyde, Kohlenwasserstoffe und einer grossen Zahl von Säuren und Salzen, wenn das Wasseratom durch OH_2 ausgedrückt wird? Diese Beweise sind chemischen Functionen und physischen Eigenschaften dieser Körper entnommen.

Ich lasse einige folgen. Wenn man die Zusammensetzung der flüchtigen Körper, welche von organischen oder Mineralsäuren abstammen, namentlich die Zusammensetzung ihrer neutralen Aether oder ihrer Chlorverbindungen in dampfförmigem Zustand *in demselben Volum* vergleicht, so findet man genau die Quantitäten, welche denen entsprechen, welche ich als den Ausdruck der Atome dieser Säuren annehme. So wird meiner Ansicht nach, wenn man das Atom der Schwefelsäure durch SH_2O_4 ausdrückt, das der Essigsäure $C_2H_4O_2$ sein, d. h. die alte Formel halbirt:

Ein Atom Schwefelsäure $SH_2O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$

Ein Atom Essigsäure $C_2H_4O_2 = O \left\{ \begin{matrix} C_2H_3O \\ H. \end{matrix} \right.$

Man hat wirklich:

Gleiche Volume (2 Vol.) $\left\{ \begin{matrix} \text{schwefelsaures Methyl } O_2 \left\{ \begin{matrix} SO_2 \\ (CH_3)_2 \end{matrix} \right. \\ \text{essigsaures Methyl } O \left\{ \begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix} \right. \end{matrix} \right.$

Gleiche Volume (2 Vol.) $\left\{ \begin{matrix} \text{Chlorschwefelsäure } Cl_2, SO_2 \\ \text{Chloressigsäure } Cl, C_2H_3O. \end{matrix} \right.$

Die ganze Frage der vielbasigen Säuren ist in dieser Nothwendigkeit, die Formel der Essigsäure zu halbiren, enthalten, indem die der Schwefelsäure angenommen wird: die Schwefelsäure ist wirklich eine zweibasische Säure, während die Essigsäure eine einbasige ist, ebenso wie die Phosphorsäure dreibasig ist. Diese Frage wurde anderwärts (§ 2478) genauer erörtert.

Die Zusammensetzung und Basicität der gepaarten Säuren führen zu demselben Schluss. Man wird ferner sehen, dass, wenn man Schwefelsäure und Salpetersäure auf irgend eine organische Substanz wirken lässt, die kleinste Menge Schwefelsäure, welche in Verbindung geht, stets SH_2O_4 ist, während die kleinste Menge der Salpetersäure stets NHO_3, d. h. die alte Formel halbirt: die Salpetersäure ist demnach eine einbasige Säure wie die Essigsäure.

Wenn man ferner die Basicität der gepaarten Säuren, wie Sulfobenzoësäure, Nitrozimmetsäure, Sulfessigsäure betrachtet, so findet man sie einem constanten Gesetze unterworfen, welches erst ersichtlich wird, wenn man, wie ich, das Atom der Essigsäure, der Salpetersäure, Zimmetsäure, Benzoësäure etc. durch die Hälfte der Formeln darstellt, welche ihnen die alte Theorie zutheilt.

Nicht allein das specifische Gewicht der Körper im Dampfzustand, welche wie die neutralen Aether oder die Chlorüre der Säuren in Bezug auf chemische Wirkungen ganz analog sind, liefert der Halbirung eine Stütze, der meine Bezeichnung die Formeln einer grossen Zahl von Körpern unterwirft; andere physische Eigenschaften, wie der Siedepunkt, das specifische Volum u. s. w. rechtfertigen gleichfalls die Halbirung. Man lese über diesen Gegenstand die vortrefflichen Arbeiten von Hermann Kopp [1]) und man wird sehen, dass die Alkohole, die Aether, die fetten flüchtigen Säuren vollkommene Regelmässigkeiten in ihren Siedepunkten bieten, Regelmässigkeiten, die nur begreiflich werden, wenn man die Formel des Alkohols halbirt und die des Aethers beibehält, oder die Formel des Essigsäurehydrats halbirt, die der wasserfreien Essigsäure dagegen unverändert lässt. Die Betrachtung der specifischen Volume hat Kopp zu denselben Resultaten geführt. Aehnliche Regelmässigkeiten sind von Wurtz [2]) in den physischen Eigenschaften der organischen Metalle (oder angeblichen Radicale) beobachtet worden, welche den Alkoholen entsprechen: hier lassen sich auch unter den specifischen Gewichten und Siedepunkten ganz regelmässige Beziehungen nachweisen, worüber man aber nur Rechenschaft ablegen kann, wenn man die Atome des Methyl, Aethyl etc. wie ich schreibt (wenn das Wasseratom $= OH_2$ ist), durch die Formeln $C_2\,H_6 = C\,H_3$, $C\,H_3$ und $C_4\,H_{10} = C_2\,H_5$, $C_2\,H_5$, d. h. durch die Verdoppelung jener Formeln, welche die alte Theorie diesen Körpern anweist.

§ 2455. Hat man die Formel des Wassers als Atomeinheit angenommen, so handelt es sich darum, zu zeigen, wie man die andern Körper davon ableitet und welche die Typenformeln sind, welche man wählen muss, um alle chemischen Formeln darauf zu beziehen [3]).

1) S. § 2622. — Will hat sehr interessante Zusammenstellungen über dieselben Fragen gemacht: Ann. der Chem. u. Pharm. XCI. 257.

2) S. § 2579.

3) Ich nenne *unitarische Methode* den Inbegriff der Principien, welche ich

Wenn ich sage: dieser und jener Körper stammt vom Typus Wasser, dessen Radical Sauerstoff oder Wasserstoff durch dies und jenes andere Radical ersetzt ist, so höre ich nicht die Art und Weise ausdrücken, wie die Elemente in dem Körper gruppirt sind, auf den jener Vergleich angewendet wird; ich glaube den Sinn hinlänglich bestimmt zu haben (2450), den ich den chemischen Formeln beilege, damit man sich in dieser Beziehung nicht täuscht. Dennoch fassen einige Chemiker meinen Gedanken falsch auf, indem sie meinen Typen dieselbe Bedeutung beilegen wie den Atomtypen, worüber Dumas schon längst sehr scharfsinnige Speculationen entwickelt hat, allein ich muss gegen diese Aneignung protestiren, wie schätzbar eine so erhabene Beschützung auch für den Erfolg meiner Ansichten werden konnte, denn in der That ist hier nichts Aehnliches als der dem gemeinen Sprachgebrauch entlehnte Name und meine Typen bezeichnen etwas ganz Anderes als die Typen von Dumas, indem sich diese auf die in Körpern eingenommene Anordnung der Atome beziehen, eine meiner Ansicht nach für die Erfahrung unerreichbare Anordnung.

Meine Typen sind die Typen der doppelten Zersetzung. Das Wasser kann in einer Unzahl von doppelten Zersetzungen sein Sauerstoff und Wasserstoff gegen andere Elemente (einfache Radicale) oder gegen Gruppen (zusammengesetzte Radicale) vertauschen. Ich führe diese Körper auf den Typus Wasser in dem Fall zurück, wenn man mittelst ähnlicher Austausche darauf einwirken kann und die Producte dieser Austausche unter sich chemische Beziehungen darbieten, wie zwischen den Producten anderer Radicale für eines der Wasserradicale. Ich leite z. B. den Aether vom Typus Wasser ab, weil man durch doppelte Zersetzung im Aether den Sauerstoff durch sein Aequivalent Chlor, Brom, Schwefel oder Stickstoff ersetzen kann, um Chlor-, Brom-, Schwefel- oder Stickstoffäthyl (Aethylamin) zu erzeugen und die Producte dieser Austausche in denselben chemischen Beziehungen zu einander stehen, wie Chlor-, Brom-, Schwefel- und Stickstoffwasserstoff (Ammoniak), welche aus

---

auf das Studium der Chemie anwende und die gegründet sind auf die Wahl einer Atomeinheit und einer Einheit des chemischen Processes zur Vergleichung der chemischen Wirkungen.

Substitution der Radicale Chlor, Brom, Schwefel und Stickstoff für das Radical Sauerstoff des Wassers hervorgehen. Das ist es, was ich unter ähnlichen chemischen Beziehungen verstehe. Die Reactionen, welche ein Körper zeigt, die Umwandlungen, die doppelten Zersetzungen, deren er fähig ist, sind nicht zufällig, sie sind vielmehr durch die innigste gegenseitige Ergänzung unter einander verbunden und Jedermann weiss, dass oft die Kenntniss einer einzigen Reaction genügt, viele andere vorauszusehen. Man weiss, dass der Typus Wasser oder Wasserstoffoxyd mit gewissen Verbindungen Chlorwasserstoff liefert; wenn mich nun ebenso die Erfahrung lehrt, dass sich der Aether oder das Aethyloxyd durch eine ähnliche Einwirkung in Chloräthyl umwandelt, so lasse ich den Aether vom Typus Wasser abstammen, denn die Solidarität der Reactionen zeigt mir die Existenz eines Bromäthyls, Schwefeläthyls, so wie die Möglichkeit an, diese Verbindungen mit Substanzen hervorzubringen, die jenen ähnlich sind, welche die dem Radical Wasserstoff entsprechenden Ausdrücke liefern. Wenn man z. B. aus Wasser und Phosphorsuperchlorid Chlorwasserstoff, aus Wasser und Phosphorsuperbromid Bromwasserstoff, aus Wasser und Schwefelphosphor Schwefelwasserstoff erhält und wenn man auf der andern Seite aus Aether und Phosphorsuperchlorid [1]) Chloräthyl, aus Aether und Phosphorsuperbromid Bromäthyl, aus Aether und Schwefelphosphor Schwefeläthyl erzeugt, so sage ich, das Chlor-, Brom- und Schwefeläthyl stehen in denselben chemischen Beziehungen unter einander, wie Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Die angeführten Verbindungen mit dem Radical Aethyl sind daher die Ausdrücke, welche rücksichtlich der Zusammensetzung und der gegenseitigen Zersetzungen, deren sie fähig sind, den erwähnten Ausdrücken mit dem Radical Wasserstoff chemisch entsprechen.

Ohne Zweifel bringt man nicht immer unter denselben Umständen und unter Anwendung derselben Agentien die einander entsprechenden Glieder hervor; denn Temperatur und Druck, unter denen man arbeitet, Zustand, Flüchtigkeit, Löslichkeit, Masse des vorhandenen Körpers, sind eben so viele Bedingungen, welche auf die chemischen Wirkungen auf verschiedene Weise und nach Gesetzen influiren, die uns noch nicht bekannt sind. Man wird sich

---

1) In einer geschlossenen Röhre.

indessen, glaube ich, über die Bedeutung, welche ich mit dem Namen *Typus* verbinde, nicht täuschen: wenn ich einen Körper vom Typus Wasser ableite, so will ich damit ausdrücken, dass diesem Körper, als Oxyd betrachtet, eine Chlor-, Brom-, Schwefel-, Stickstoffverbindung etc. entsprechen, welche doppelter Zersetzungen fähig sind, oder aus doppelten Zersetzungen entstanden sind, die denen ähnlich sind, welche Chlor-, Brom- und Schwefelwasserstoff, Ammoniak etc. zeigen, oder zur Erzeugung derselben Verbindungen Anlass geben. Typus ist sonach die Einheit zur Vergleichung aller Körper, welche ähnlicher Zersetzungen fähig sind, wie er, oder aus ähnlichen Zersetzungen hervorgehen. Da jede doppelte Zersetzung bestimmt nichts anderes ist, als die Interpretation einer Gleichung, die vier Glieder enthält, in die chemische Sprache, so kann man sagen, Typus sei der bestimmte Ausdruck, dem ein Körper in einer Reihe ähnlicher Gleichungen äquivalent ist [1]).

Um einen Körper vom Typus Wasser abzuleiten, muss man wenigstens eine Reaction kennen, wobei sich derselbe durch doppelte Zersetzung umwandelt, oder wobei er durch doppelte Zersetzung entsteht. Man findet so, welche die *Radicale* (S. 605) dieser Körper seien, die sich zu diesen Austauschen für das Radical Wasserstoff oder Sauerstoff des Wassers bestimmen lassen.

Wenn man so mit allen chemischen Verbindungen verfährt, und diejenigen in Gruppen vereinigt, welche gewisse Aehnlichkeiten unter einander darbieten rücksichtlich ihrer Fähigkeit, doppelte Zersetzungen einzugehen, oder ihrer Entstehungsweise durch doppelte Zersetzung, so gelangt man zu dem Resultat, dass die Körper, welche sich am meisten ähnlich sind, stets ein Radical gemein haben. So sind die Oxyde, welche vom Wasser durch Substitution eines Radicals für das Radical Wasserstoff abstammen, oder welche das Radical Sauerstoff gemein haben, so sind sich diese Oxyde, sage ich, einander ähnlicher, als jenen Verbindungen, welche andere Radicale als Sauerstoff enthalten; ebenso findet man, wenn das Radical Sauerstoff des Wassers durch das Radical Chlor ersetzt wird, wie in den Chlorverbindungen, welche das Radical Chlor gemein haben,

---

1) In dem § 2481 erwähnten Beispiel ist das Benzamid auf den Typus Ammoniak bezogen, welches das beständige Glied in den drei angeführten Gleichungen ist.

dass sie einander ähnlicher sind als den Oxyden oder im Allgemeinen den Körpern, welche andere Radicale als Chlor enthalten u. s. w.

Um demnach die Classification der Körper nach ihren Wirkungen zu erleichtern, kann man, statt das Wasser allein als Formeltypus zu nehmen, als abgeleitete Typen solche Verbindungen hinzufügen, welche aus der Substitution des Radicals Sauerstoff im Wasser hervorgehen, wie Chlorwasserstoff, Stickstoffwasserstoff u. s. w., vorausgesetzt, dass man zuvor genau angiebt, wie diese letzteren Typen vom Typus Wasser abstammen. Das Studium der organischen Verbindungen zeigt, wie wir unten sehen werden, dass die vier Typen, Wasser, Chlorwasserstoffsäure, Ammoniak, Wasserstoff zu einer methodischen Classification genügen.

Diese *vier Formeltypen* werden auf folgende Weise geschrieben:

Wasser	OH_2,	Gleiche Volume.
Chlorwasserstoffsäure	ClH,	
Ammoniak . . .	NH_3,	
Wasserstoff . . .	HH	

Der Typus Wasser umfasst die Oxyde (Basen, Säuren, Alkohole etc.), die Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen.

Der Typus Chlorwasserstoffsäure umfasst die Chlor-, Fluor-, Brom-, Jod- und Cyanverbindungen.

Der Typus Ammoniak umfasst die Stickstoff- und Phosphorverbindungen.

Der Typus Wasserstoff umfasst die metallischen Hydrüre und die Metalle (Arsen-, Antimonverbindungen u. s. w.).

§ 2456. Folgende Beobachtungen werden die für jeden dieser Typen von mir angenommene Schreibweise rechtfertigen.

Das Wasseratom besteht bekanntlich aus 1 Volum Sauerstoff und 2 Volumen Wasserstoff; die Formel OH_2 stellt 2 Volume Dampf dar. Diese Schreibweise ist der Formel OH vorzuziehen, weil sie der Thatsache conform ist, *dass jedes einatomige Radical stets zwei Derivate vom Typus Wasser liefert*, d. h. zwei Oxyde bildet (S. 620). Ich nenne *primäre Derivate* die Oxyde, wo ein einziges Volum oder Atom Wasserstoff des Typus durch ein anderes Radical ersetzt ist; die Basen und Säurehydrate gehören hieher. Die *secundären* Derivate sind die Oxyde, worin 2 Volume oder

Atome Wasserstoff des Typus durch ein anderes Radical ersetzt sind; sie umfassen unter Andern die wasserfreien Säuren und Basen.

Unter den Körpern, die sich vom Typus Wasser ableiten lassen, wenn das Radical Wasserstoff dieses Typus durch andere Radicale ersetzt wird, giebt es keine, die mehr von einander verschieden sind, oder wenn man will, entgegengesetzt sind, als die Säuren und Basen. Man weiss bereits nach den ersten Elementarbegriffen der Chemie, dass die Säuren im Allgemeinen fast gar keine Reaction auf einander zeigen, wohl aber auf die Basen sehr energisch wirken; dass ebenso die Basen ohne Wirkung auf einander sind, aber auf die Säuren stets eine chemische Einwirkung zeigen. Obgleich diese Unterscheidung nicht streng ist, da ein Uebergang von den Säuren zu den Basen[1]) stattfindet, so kann man sie doch als Classificationselement benützen, um gewisse Gruppen von Körpern zu charakterisiren, welche einander ähnlicher sind als andern Gruppen; es genügt übrigens zur genaueren Bestimmung, sich über die Wahl eines Säure- und Basistypus zu verständigen, dazu z. B. die Schwefelsäure und das Kali anzunehmen. Es ist ferner zweckmässig, die Oxyde einzutheilen in *positive*, d. h. solche, welche Radicale enthalten, die, dem Wasserstoff des Wassers substituirt, Körper bilden, welche in ihren Eigenschaften dem Kali näher stehen als der Schwefelsäure; und in *negative* Oxyde, d. h. solche, welche Radicale enthalten, die, dem Wasserstoff des Wassers substituirt, Körper bilden, welche der Schwefelsäure näher stehen als dem Kali. Aehnliche Untereintheilungen sind unter den Derivaten anderer Typen zu machen.

Wenn man im Wasser den Sauerstoff durch sein Aequivalent Schwefel substituirt denkt, so hat man die Formel SH_2, welche ein Volum Schwefelwasserstoff (2 Vol.) = dem Volum des zum Typus angenommenen Wassers darstellt. Diese Formel ist gleichfalls der Existenz von zwei Schwefelverbindungen für jedes einatomige Radical conform (wenn die primären Schwefelverbindungen die Sulf-

1) Man stelle sich die Säuren und Basen in eine senkrechte Reihe gestellt, wie die Grade der Thermometerscale. Wenn das Wasser die Stelle des Nullpunktes einnimmt, und es wäre möglich, jeder Säure und Basis einen bestimmten Platz anzuweisen, so würde man sagen, die Schwefelsäure nehme den so vielsten Grad unter und das Kali den so vielsten über Null ein.

hydrate genannten Verbindungen in sich begreifen). Es besteht übrigens eine grosse Analogie zwischen den Oxyden und Schwefelverbindungen, so dass man aus letzteren eine eigene Gruppe unter den Derivaten des Typus Wasser bilden kann. Ebenso ist es mit den Selen- und Tellurverbindungen.

Um im Wasser den Sauerstoff durch sein Aequivalent Chlor zu ersetzen, lehrt die Erfahrung, dass 2 Volume oder Atome Chlor für 1 Volum oder Atom Sauerstoff erforderlich sind; nun nimmt die Chlorwasserstoffsäure $Cl_2 H_2$ (4 Vol.), welche durch diese Substitution entsteht, im Gaszustand nicht dasselbe Volum wie Wasser, OH_2 ein; ferner lehrt das Studium der organischen Verbindungen, dass *jedes einatomige Radical nur eine einzige Chlorverbindung liefert.* Es ist daher richtiger, den Typus der Chlorverbindungen mit der Formel $\frac{1}{2}(Cl_2 H_2) = Cl H$ zu schreiben, welche 2 Volume darstellt, wie der Typus Wasser $O H_2$. In der That, während es zwei Kaliumoxyde (Oxyd und Hydrat), 2 Aethyloxyde (Aether und Alkohol) giebt, existirt nur ein Chlorkalium, ein Chloräthyl, ein Chloracetyl.

Die Fluor-, Brom-, Jod- und Cyanverbindungen sind aus denselben Gründen vom Typus Chlorwasserstoffsäure, ClH abzuleiten.

Nichts zeigt die Zersetzung des Wasseratoms $O H_2$ (oder des Schwefelwasserstoffs $S H_2$) schöner, ferner dass Sauerstoff (oder Schwefel) durch sein Aequivalent Chlor, Cl_2, Brom, Br_2 oder Jod, I_2 ersetzt wird, als das vergleichende Studium der Reactionen von Phosphorsupersulfid oder Phosphorsuperchlorid auf organische Säuren. Nach den neueren Versuchen von Kekule liefern die Säuren und Alkohole mit dem Supersulfid des Phosphor entsprechende Schwefelverbindungen; so

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ H \end{matrix} \right. \text{ liefert } S \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ H \end{matrix} \right. \quad \text{Schwefelacetylwasserstoff (Schwefelessigsäure)}$$

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. \text{ liefert } S \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. \quad \text{Schwefeläthylwasserstoff (Mercaptan).}$$

Wenn man Phosphorsuperchlorid auf dieselben Säuren oder Alkohole wirken lässt, so ist die Wirkung dieselbe; nur, ausser den entsprechenden Chlorverbindungen, erhält man stets Chlorwasserstoffsäure (Cahours); so

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ H \end{matrix} \right. \text{ liefert } \frac{Cl,\ C_2 H_3 O}{Cl,\ H} \quad \begin{matrix} \text{Chloracetyl,} \\ \text{Chlorwasserstoff.} \end{matrix}$$

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. \text{ liefert } \frac{Cl,\ C_2 H_5}{Cl,\ H} \quad \begin{matrix} \text{Chloräthyl,} \\ \text{Chlorwasserstoff.} \end{matrix}$$

Folgende Thatsachen sind gleichfalls charakteristisch. Nach Frankland:

Zinkäthyl in Berührung mit Sauerstoff liefert	$O \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ Zn \end{matrix} \right.$	Aethyl-Zinkoxyd.
,, ,, ,, ,, Schwefel ,,	$S \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ Zn \end{matrix} \right.$	Aethyl-Zinksulfid.
,, ,, ,, ,, Chlor ,,	$\frac{Cl, C_2H_5}{Cl, Zn}$	Chloräthyl, Chlorzink.
,, ,, ,, ,, Brom ,,	$\frac{Br, C_2H_5}{Br, Zn}$	Bromäthyl, Bromzink.
,, ,, ,, ,, Jod ,,	$\frac{I, C_2H_5}{I, Zn}$	Jodäthyl, Jodzink.

Man sieht aus diesen Beispielen, dass, wenn das Radical Sauerstoff durch sein Aequivalent Chlor, Brom oder Jod ersetzt ist, jedesmal in Folge der Zersetzung des Typus Wasser zwei Körper entstehen, welche Ergänzungen von einander bilden (S. 610).

Zum Ersatz des Radicals Sauerstoff im Wasser sind erfahrungsgemäss $^2/_3$ Volum Stickstoff auf 1 Volum Sauerstoff erforderlich; nun nimmt das Ammoniak, welches aus dieser Substitution $N_{2/3}H_2$ ($1^1/_3$ Volum) hervorgeht, nicht dasselbe Volum wie das Wasser ein, woraus es entstand; ferner ist es durchgehends der Fall, dass auf *jedes einatomige Radical stets drei Stickstoffverbindungen vorkommen.* Man wird daher ganz einfach veranlasst, den Typus der Stickstoffverbindungen durch die Formel $\frac{3}{2}(N_{2/3}, H_2) = NH_3$ auszudrücken, welche wie die Typen Wasser OH_2 und Chlorwasserstoffsäure C H 2 Volume darstellt.

Stickstoffverbindungen des Radicals Aethyl C_2H_5.

$N \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$	$N \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix} \right.$	$N \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right.$
Stickstoffäthyl-Wasserstoff-Wasserstoff (2 Volume Aethylamin).	Stickstoffäthyl-Aethyl-Wasserstoff (Diäthylamin).	Stickstoffäthyl-Aethyl-Aethyl (Triäthylamin).

Man kann die Stickstoffverbindungen *primär*, *secundär* und *tertiär* nennen, je nachdem sie den Typus Ammoniak mit Substitution von 1, 2 oder 3 Atomen Wasserstoff darstellen. Die Phosphorverbindungen sind gleichfalls vom Typus Ammoniak abzuleiten.

Um das Radical Sauerstoff im Wasser (oder vielmehr in einem abgeleiteten Oxyd) durch sein Aequivalent Wasserstoff zu ersetzen, sind, wie die Erfahrung gezeigt hat, 2 Volume oder Atome Wasserstoff auf 1 Atom Sauerstoff erforderlich; man hat so für das Gas Wasserstoff H_2H_2 (4 Vol.); auf dasselbe Volum reducirt wie die vorausgehenden Typen wird man $\frac{1}{2}$ (H_2 H_2) = H H erhalten. Eben so wie die Oxyde zwei Glieder für jedes einatomige Radical liefern, nämlich das Hydrür (entsprechend dem primären Oxyd) und das so genannte Metall (entsprechend dem secundären Oxyd).

Metalle des Radicals Aethyl.

H, C_2H_5	C_2H_5, C_2H_5
Aethylhydrür (2 Vol.)	Aethyläthylür (2 Vol. Aethyl).

In der organischen Chemie besteht die zweckmässigste Art, einen Körper zu definiren, darin, ihn gewissermassen mit drei andern bekannten Körpern in Beziehung zu bringen. Wenn man z. B. sagt, das Chlorbenzoïl ist für die Benzoësäure, was das Chlorcyan für die Cyansäure, oder was Chlorwasserstoff (die Chlorwasserstoffsäure) für das Wasserstoffoxyd (das Wasser), so giebt man einen befriedigenden Begriff von den chemischen Beziehungen des Chlorbenzoïls, indem die drei Körper, was wohl zu bemerken ist, womit man sie in Beziehung bringt, in dieser Hinsicht bekannt sind. Das ist gerade der Gebrauch, wozu meine vier Typenkörper, Wasser, Chlorwasserstoffsäure, Ammoniak und Wasserstoff bestimmt sind, d. h. die doppelten Zersetzungen zusammenzufassen, deren sie entweder fähig sind, oder aus denen sie entstehen.

§ 2457. Ein wichtiger Moment folgt aus den oben erläuterten Grundsätzen: die *einfachen Körper sind nämlich selbst wie die zusammengesetzten zu schreiben*. Es ist leicht nachzuweisen.

Geht man von unserer Atomeinheit aus, so sage ich, wenn das Wasseratom durch OH_2 ausgedrückt wird, so ist z. B. das freie Chlor Cl_2 zu schreiben, oder vielmehr Cl Cl und nicht Cl; nach der gewöhnlichen Nomenclatur wäre demnach das freie Chlor Chlorchlorür.

Das freie Chlor tritt, wie schon anderwärts (S. 610) erwähnt wurde, in der Mehrzahl der bekannten Processe als Cl_2 oder ein Multiplum von Cl_2 in ganzer Zahl in die Verbindungen ein; dies scheint daher schon anzudeuten, dass das Atom, d. h. die möglich

kleinste Quantität des freien Chlors, welche in Verbindungen eintritt oder ausscheidet, zwei Atome Chlor enthält, welche sich, was wohl zu bemerken ist, bei gewissen Processen abscheiden können, ohne wirklich frei zu werden. Allein, da es Fälle giebt, wo zwei Atome Chlor auf 2 Atome einer organischen Substanz wirken, die sich daher als Wirkungen zwischen 1 Atom Chlor und einem einzigen Atom organischer Substanz interpretiren liessen, so kann der angeführte Fall nicht beweisend erscheinen, ausserdem könnte er nicht zur Unterstützung der doppelten Formeln des freien Sauerstoffs und Schwefels beigezogen werden, da diese beiden Körper gerade den besondern Fall als allgemeine Regel darbieten, welcher für das Chlor zweierlei Interpretationen fähig ist.

Man hat daher den Beweis für die doppelte Formel des freien Chlors anderwärts, als in den Beziehungen zu suchen, in welchen es in die Processe eingeht. Dieser Beweis wird durch die vollkommene Analogie, welche in den Beziehungen der Reactionen zwischen freiem Chlor und einigen zusammengesetzten Körpern vorkommt, scharf geliefert. Man weiss, dass gewisse Chlorverbindungen, namentlich jene, deren entsprechende Oxyde Säuren bilden, die Eigenschaft haben, sich durch Alkalien in ein Gemenge von alkalischem Chlorür und alkalischem Sauerstoffsalz umzuwandeln. So z. B.:

Chlorbenzoïl Cl Bz giebt Chlor- und benzoësaures Salz,
Chlorcyan Cl Cy giebt Chlor- und cyansaures Salz,
Chlorbrom Cl Br giebt Chlor- und bromsaures Salz,
Chlorjod Cl I giebt Chlor- und jodsaures Salz,
Freies Chlor Cl Cl giebt Chlor- und chlorsaures oder unterchlorigsaures Salz.

Nach diesen Processen ist es unbestreitbar, dass das freie Chlor dasselbe System der doppelten Zersetzung (S. 619) darbietet, wie das Chlorbrom, Chlorjod, Chlorcyan, Chlorbenzoïl; das freie Chlor ist für diese Chlorverbindungen, was die Chlorsäure für die Brom-, Jod-, Cyan- und Benzoësäure. Das Gas Chlor ist daher das Chlorür des Radicals Chlor mit demselben Rechte, wie das Chlorbenzoïl das Chlorür des Radicals Benzoïl; und wenn diesem Radical Benzoïl ein Oxyd (die Benzoësäure), ein Hydrür (das Bittermandelöl), ein Azotür (das Tribenzamid [1])) entspricht, so wird auch dem Radical Chlor

1) Ich nehme hier behufs der Folgerung die Existenz des Tribenzamids, analog den tertiären Amiden an, welche Chiozza und ich kennen lehrten.

ein Oxyd (unterchlorige Säure), ein Hydrür (Chlorwasserstoffsäure), ein Azotür (Chlorstickstoff) entsprechen.

Radical Benzoïl $C_7 H_5 O$, Aequivalent des Wasserstoffes.

Oxyd . . $O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right.$, wasserfreie Benzoësäure.

Chlorür . $Cl, C_7 H_5 O$, Chlorbenzoïl.

Hydrür . $H, C_7 H_5 O$, Bittermandelöl.

Azotür . . $N \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right.$, Tribenzamid.

Radical Chlor, Aequivalent von H.

Oxyd . . $O \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$, wasserfreie unterchlorige Säure.

Chlorür . $Cl\,Cl$, freies Chlor.

Hydrür . $H\,Cl$, Chlorwasserstoffsäure.

Azotür . $N \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$, Chlorstickstoff.

Man sieht hiernach, wenn man das freie Chlor und die einfachen Körper überhaupt nach denselben Grundsätzen schreibt, wie die zusammengesetzten Körper, indem man sich auf die Einheit der Reaction stützt, welche wir angenommen haben, so bezeichnet man den von den einfachen Körpern in den chemischen Reihen eingenommenen Platz weit besser, als wenn man die einfachen Körper als eine Art privilegirter Wesen (die Radicale der alten dualistischen Lehre), als Oberlehensherrn betrachtet, um welche sich die zusammengesetzten Körper als ebenso viele Vasallen gruppiren. Da die chemischen Formeln nichts ausdrücken und ausdrücken können als Beziehungen der Zusammensetzung und Reaction, welche die Körper auf einander ausüben, so bestimmt man offenbar diese Beziehungen besser, indem man die einfachen Körper in der Eigenschaft einfacher Glieder in den Reihen unterbringt, indem man sagt, dass sie darin das Glied Oxyd, Chlor oder Stickstoff u. s. w. darstellen, als wenn man exceptionelle Wesen daraus macht.

Was ich vom Chlor sage, gilt auch für den Schwefel und Sauerstoff und überhaupt für alle einfachen Körper. Für den Schwefel hat man z. B. folgende Reihe:

Radical Schwefel, Aequivalent von H_2.

Oxyd $O\,S$, wasserfreie unterschweflige Säure.

Sulfür $S\,S$, freier Schwefel.

Hydrür $H_2 S$, Schwefelwasserstoff.

Chlorür $Cl_2 S$, Chlorschwefel.

Der freie Schwefel ist daher das Sulfür, welches der unterschwefligen Säure entspricht, ebenso wie das Schwefelbenzoïl das Sulfür ist, welches der Benzoësäure entspricht. Der freie Schwefel bietet dasselbe System der doppelten Zersetzung dar, wie das Schwefelbenzoïl: aus freiem Schwefel und einem Alkali erhält man ein Gemenge von Sulfür und unterschwefligsaurem Alkali (Schwefelleber), aus Schwefelbenzoïl und einem Alkali erhält man ein Gemenge von Sulfür und benzoësaurem Alkali.

So für den Stickstoff:

Radical Stickstoff N, Aequivalent von H_3.

Oxyd $O_3\left\{\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right.$, wasserfreie salpetrige Säure.

Hydrür H_3 N, Ammoniak.

Chlorür Cl_3 N, Stickstoffchlorür.

Azotür N N, freier Stickstoff.

Man sieht aus diesen Formeln, dass der freie Stickstoff ein Azotür ist, welches der salpetrigen Säure entspricht, d. h. das tertiäre Amid dieser Säure. Alle Reactionen beweisen dies: aus Stickstoffhydrür (Ammoniak) und Stickstoffchlorür erhält man freien Stickstoff und Chlorwasserstoffsäure[1]; wasserfreie salpetrige Säure und Wasserstoffazotür geben freien Stickstoff und Wasser, gerade wie wasserfreie Benzoësäure und Ammoniak Benzamid und Wasser geben; salpetrige Säure und Anilin Stickstoff und Phensäure liefern; salpetrige Säure und Benzamid Stickstoff und Benzoësäure geben.

Wenn ich die Formel der einfachen Körper in freiem Zustand verdopple, indem ich das Atom Chlor, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff etc. durch die Formeln Cl Cl, O O, H H, N N u. s. w. ausdrücke, so thue ich weiter nichts, als dass ich ein Princip generalisire, welches ich zuerst ausgesprochen habe bei der Entdeckung der sogenannten Radicale der Alkohole durch Frankland, nämlich dass die Formeln CH_3 des Methyls, C_2H_5 des Aethyls, C_5H_{11} des Amyls zu verdoppeln sind, um die Atome dieser Körper auszudrücken, welche so zu sagen, Methylmethylür, Aethyläthylür, Amylamylür heissen sollten. Die Betrachtung der specifischen Gewichte

1) Die Entwicklung des Stickstoffs aus Ammoniak und Chlor erklärt sich auf folgende Weise:

$$3\,Cl\,Cl + H_3\,N = 3\,Cl\,H + Cl_3\,N;$$
$$Cl_3\,N + H_3\,N = 3\,Cl\,H + N\,N.$$

hatte mich zu dieser Ansicht gebracht; viele Thatsachen haben sich seitdem gehäuft, dies zu bekräftigen; die so regelmässigen Eigenschaften der gemischten Metalle (Amyläthylür etc., § 2580), welche dasselbe System von doppelter Zersetzung wie die sogenannten Alkoholradicale darbieten, gestatten keine andere Interpretation; übrigens rechtfertigt die Bedeutung, welche ich den rationellen Formeln beilege, meine Ansicht vollkommen.

§ 2458. Die Schreibweise, welche auf die Annahme von Wasser OH_2 als Atomeinheit und der oben angegebenen Typenformeln gegründet ist, erfordert einige Abänderungen im *Werth der Zeichen*, welche gegenwärtig von den Chemikern angenommen sind.

Diese Abänderungen beziehen sich hauptsächlich auf Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und Kohlenstoff.

Nimmt man das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit an und schreibt Wasser OH_2, so muss das Atomgewicht des O 16 werden, d. h. das Doppelte vom Werthe desselben Zeichens nach der alten Schreibweise, wonach man Wasser OH schreibt. Ebenso wird aus den Atomgewichten des Schwefels S, des Selens Se und des Tellur Te, resp. 32, 80 und 128 statt 16, 40 und 64.

Während man das Kohlenoxyd und die Kohlensäure CO und CO_2 wie nach der alten Bezeichnungsweise schreibt, wird aus dem Atomgewicht C des Kohlenstoffs 12 statt 6.

Alle andern Zeichen behalten ihren Werth. Wir lassen übrigens eine vergleichende Tafel beider Schreibweisen für die wichtigsten anorganischen Verbindungen folgen:

	Aeltere Schreibweise.	Schreibweise nach der Einheit.
Wasser	HO	H_2O
Wasserstoffhyperoxyd	HO_2	H_2O_2
Schwefelwasserstoff	HS	H_2S
Schweflige Säure, wasserfrei	SO_2	SO_2
Schwefelsäure, wasserfrei	SO_3	SO_3
Chlorwasserstoffsäure	HCl	HCl
Unterchlorige Säure, wasserfrei	ClO	Cl_2O
Unterchlorige Säure, wasserhaltig	$ClHO_2$	ClHO
Chlorige Säure, wasserhaltig	$ClHO_4$	$ClHO_2$
Chlorsäure, wasserhaltig	$ClHO_6$	$ClHO_3$
Ueberchlorsäure, wasserhaltig	$ClHO_8$	$ClHO_4$
Kohlenoxyd	CO	CO
Kohlensäure, wasserfrei	CO_2	CO_2

Salpetersäure, wasserfrei	NO_5	N_2O_5
Salpetersäure, wasserhaltig . . .	NHO_6	NHO_3
Salpetrige Säure, wasserfrei . . .	NO_3	N_2O_3
Salpetrige Säure, wasserhaltig . .	NHO_4	NHO_2
Stickstoffoxydul	NO	N_2O
Stickstoffoxyd	NO_2	N_2O_2
Untersalpetersäure	NO_4	N_2O_4
Unterphosphorige Säure, wasserhaltig	PH_3O_4	PH_3O_2
Phosphorige Säure, wasserfrei . .	PO_3	P_2O_3
Phosphörige Säure, wasserhaltig . .	PH_3O_6	PH_3O_3
Phosphorsäure, wasserfrei	PO_5	P_2O_5
Phosphorsäure, wasserhaltig . . .	PH_3O_8	PH_3O_4
Arsenige Säure, wasserfrei	AsO_3	As_2O_3
Arsensäure, wasserfrei	AsO_5	As_2O_5
Borsäure, wasserfrei	BO_3	B_2O_3
Borsäure, wasserhaltig	BH_3O_6	$B_2H_3O_3$
Kalihydrat	KHO_2	KHO
Kaliumoxyd	KO	K_2O
Quecksilberoxydul	Hg_2O	Hg_4O
Quecksilberoxyd	HgO	Hg_2O
Eisenoxydul	FeO	Fe_2O
Eisenoxyd	Fe_2O_3	Fe_4O_3
Thonerde	Al_2O_3	Al_4O_3
Schwefelsaures Kali	SKO_4	SK_2O_4
Alaun	$S_4KAl_2O_{16}$	$S_2KAl_2O_8$
Manganoxydul	MnO	Mn_2O
Manganhyperoxyd	MnO_2	Mn_2O_2
Chromoxyd	Cr_2O_3	Cr_4O_3
Chromsäure, wasserfrei	CrO_3	Cr_2O_3
Chlornatrium	$NaCl$	$NaCl$
Salpetersaures Kali	NKO_6	NKO_3
Schwefelzink	ZnS	Zn_2S
Phosphorsaures Bleioxyd	PPb_3O_8	PPb_3O_4.

(Viele der nach der alten Schreibweise geschriebenen Formeln müssen verdoppelt werden: man müsste daher schreiben H_2O_2, C_2O_2, CO_4, S_2O_6 etc.)

Was die organischen Substanzen betrifft, giebt es eine sehr einfache Regel, um von einer Schreibweise zur andern überzugehen: da die Werthe der Atomgewichte des Kohlenstoffs, Sauerstoffs und Schwefels (sowie des Selens und Tellurs) allein in die neue Schreibweise umgewandelt werden, so braucht man blos die Werthe der Zeichen dieser Elemente zu verdoppeln, um die neue Schreibweise in die alte zu verwandeln, oder dieselben Werthe im umgekehrten Falle

zu halbiren. Wenn man Brüche hat, so beseitigt man sie, indem man die Werthe aller Zeichen mit 2 multiplicirt.

	Alte Schreibweise.	Schreibweise nach der Einheit.
Benzoësäure, wasserfrei .	$C_{14} H_5 O_3$	$C_{14} H_{10} O_3$
Benzoësäure, wasserhaltig	$C_{14} H_6 O_4$	$C_7 H_6 O_2$
Benzoësaures Kali . .	$C_{14} H_5 K O_4$	$C_7 H_5 K O_2$
Alkohol	$C_4 H_6 O_2$	$C_2 H_6 O$
Aether	$C_4 H_5 O$	$C_4 H_{10} O$
Cyanwasserstoffsäure .	$C_2 H N$	$C H N$
Cyansäure	$C_2 H N O_2$	$C H N O$
Cyansaures Natron . .	$C_2 Na N O_2$	$C Na N O$
Schwefelcyanwasserstoffsäure	$C_2 H N S_2$	$C H N S$
Schwefelcyansilber . .	$C_2 Ag N S_2$	$C Ag N S$

Ein bemerkenswerthes Resultat geht aus den Principien hervor, worauf die neue Schreibweise gegründet ist: wenn man die Atome der angenommenen Typenkörper mit $H_2 O$, HCl, NH_3, HH bezeichnet, so wie die ihrer Derivate $H_2 S$, CO_2, SO_3 u. s. w.; da, als Schlusssatz, alle organischen Substanzen in diese anorganischen Substanzen umgewandelt werden können, so ist es klar, dass die Formeln der organischen Substanzen n mal plus oder minus die Formeln der genannten Mineralsubstanzen enthalten müssen, indem n eine ganze Zahl ist. So wird eine aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Substanz stets n mal CO_2 plus oder minus $H_2 O$ oder HH geben, wovon man folgerichtig deducirt, dass in einer ähnlichen Substanz *die Wasserstoffatome stets in gleicher Zahl* vorhanden sind. Dieselbe Regel ist zu beobachten, wenn der Schwefel (Selen oder Tellur) einen Bestandtheil der organischen Substanz bildet. Wenn sie Chlor (Brom, Jod oder Fluor) oder Stickstoff (Phosphor, Bor, Arsenik) enthält, *so ist die Summe der Wasserstoff-, Chlor- und Stickstoffatome ebenfalls eine gleiche Zahl.* Endlich ist diese letzte Regel noch in den Fällen anwendbar, wo das Aequivalent eines metallischen Radicals dem Radical Wasserstoff der organischen Substanz substituirt ist.

Beide Regeln behalten ihre ganze Geltung in der alten Schreibweise, wonach man die Formel $H_2 O_2$ als Atomeinheit annimmt; nur hat man, da hier die Kohlensäure $C_2 O_4$ wird, den vorhergehenden noch folgende Regel beizufügen: die Atome des Kohlenstoffs, ebenso

die des Sauerstoffs (Schwefels, Selens und Tellurs) sind in gerader Zahl vorhanden.

Zu bemerken ist, dass, wenn nach der neuen Schreibweise die Typenformeln H_2O, HCl, NH_3, HH, so wie jene der meisten Derivate zwei Volumen Gas entsprechen, die Formeln derselben Körper nach der alten Schreibweise H_2O_2, HCl, NH_3, HH u. s. w. vier Volumen Gas[1]) entsprechen. So hat man:

	Alte Schreibweise.	Einheitliche Schreibweise.
Wasserhaltige Essigsäure	$C_4H_4O_4$ (4 Vol.)	$C_2H_4O_2$ (2 Vol.)
Wasserfreie Essigsäure	$C_8H_6O_6$ (4 Vol.)	$C_4H_6O_3$ (2 Vol.)

Die Anwendung vorstehender Regeln hat uns, Laurent und mich in den Stand gesetzt, eine grosse Zahl von Formeln zu berichtigen, welche nicht genügten und deren Ungenauigkeit sorgfältigere Untersuchungen zur Existenz gebracht haben.

Aequivalente der Radicale, homologe und gepaarte Radicale.

§ 2459. Ich habe oben (S. 605) hervorgehoben, was ich unter *Radicalen* der doppelten Zersetzung verstehe.

Zur Vergleichung der Radicale unter sich schlage ich vor, sämmtlich auf das Radical Wasserstoff zu beziehen und nenne sie hiernach ein-, zwei-, dreiatomige..., je nach der Quantität Wasserstoff, den sie im Typus Wasser und in den abgeleiteten Typen zu ersetzen vermögen, je nachdem sie einem, zwei, drei Atomen des Radicals Wasserstoff äquivalent sind. Z. B. im Alkohol und Aether

$$O\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right. \qquad O\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$$

ist das Radical Aethyl C_2H_5 einatomig, weil es H im Typus Wasser ersetzt; in der wasserfreien oder wasserhaltigen Schwefelsäure,

$$O, SO_2 \qquad O_2\left\{\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right.$$

ist das Radical Sulfuryl SO_2 zweiatomig, weil es H_2 im Typus Wasser ersetzt; in der wasserfreien oder wasserhaltigen Phosphorsäure,

$$O_3\left\{\begin{matrix}PO\\PO\end{matrix}\right. \qquad O_3\left\{\begin{matrix}PH\\H_2\end{matrix}\right.$$

1) Ueber das Nähere vgl. man Laurent, Méthode de Chimie S. 87.

ist das Radical Phosphoryl PO dreiatomig, weil es H_3 im Typus Wasser ersetzt, u. s. w.

Da ein und derselbe Körper durch zwei oder mehrere rationelle Formeln (§ 2453) ausgedrückt werden kann, je nach den Analogien, d. h. nach dem System der doppelten Zersetzung, das daraus abgeleitet werden soll, so leuchtet es ein, dass ein ähnlicher Körper auch durch verschiedene Radicale formulirt werden kann. So kann die Salpetersäure durch die drei folgenden Formeln ausgedrückt werden:

$$O \left\{ \begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix} \right. \qquad O_2 \left\{ \begin{matrix} NO \\ H \end{matrix} \right. \qquad O_3 \left\{ \begin{matrix} N \\ H. \end{matrix} \right.$$

In diesen drei Formeln haben die Radicale NO_2, NO und N verschiedene Aequivalente: NO_2 (Nitryl) ist das Aequivalent von H; NO (Azotyl) ist das Aequivalent von H_3, N (Nitricum) ist das Aequivalent von H_5, da man diese drei Radicale durch verschiedene Quantitäten Wasserstoff ersetzen muss, um Wasser zu bilden:

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. \qquad O_2 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H \end{matrix} \right. \qquad O_3 \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ H. \end{matrix} \right.$$

Man kann daher je nach dem System der doppelten Zersetzung, welches man formuliren will, die Radicale in einem und demselben Körper verändern; allein dann vertauscht man auch das Aequivalent in Wasserstoff gegen diese Radicale nach der Regel: *Jedes Aequivalent in Wasserstoff, welches einem Radical hinzugefügt wird, vermindert um so viel das Aequivalent in Wasserstoff des ganzen Radicals; und umgekehrt, jedes Aequivalent in Wasserstoff, welches von einem Radical weggenommen wird, vermehrt um soviel das Aequivalent des übrigbleibenden Radicals.* Wenn man z. B. die Salpetersäure von zwei Atomen Wasser ableitet, indem man schreibt:

$$O \left\{ \begin{matrix} NO \\ H \end{matrix} \right. \qquad \text{Aequivalent von } O_2 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H, \end{matrix} \right.$$

und man wollte, um eine andere Analogie auszudrücken, dieselbe Formel auf ein Atom Wasser reduciren, so wird man damit anfangen, O das Aequivalent von H_2 auf der einen Seite des Systems wegzunehmen, um es auf der andern Seite auf das Radical NO zu übertragen, nämlich:

$$O\left\{\begin{matrix}NO+O\\ H;\end{matrix}\right.$$

nun werden durch diese Umwandlung von zwei Wasseratomen in ein einziges Atom die 4 Atome Wasserstoff des doppelten Typus $O_2 H_4$ auf 2 Atome des einfachen Typus $O H_2$ reducirt und da die Salpetersäure ein Atom Wasserstoff enthält, so folgt daraus, dass das Radical $NO + O = NO_2$ selbst nicht mehr als einem Atom Wasserstoff äquivalent, d. h. H_3 (Aequivalent des ursprünglichen Radicals NO) vermindert um H_2 (das Aequivalent, welches dem ursprünglichen Radical NO hinzugefügt worden war); man hat demnach:

$$O\left\{\begin{matrix}NO_2\\ H\end{matrix}\right. \quad \text{Aequivalent von } O\left\{\begin{matrix}H\\ H.\end{matrix}\right.$$

Es ist nicht zu übersehen, dass vorstehende Regel nur insofern anwendbar ist, dass man auf der einen Seite des Systems der doppelten Zersetzung das Element oder die Elemente hinzufügt, welche man auf der andern Seite desselben Systems wegnimmt. Wenn man in einem der Systeme des Bittermandelöls (S. 615),

$$O\left\{\begin{matrix}C_7 H_5\\ H\end{matrix}\right. \quad \text{Aequivalent von } O\left\{\begin{matrix}H\\ H,\end{matrix}\right.$$

auf der einen Seite $C_7 H_5$, äquivalent H wegnimmt, um es auf der andern Seite O äquivalent H_2 zuzufügen, so wird das Aequivalent von $O + C_7 H_5 \; H_2 - H = H$, und man hat:

$$C_7 H_5 O, H \text{ äquivalent } HH.$$

Man sieht aus den vorstehenden Beispielen, dass die Aequivalente dieser Radicale in Wasserstoff, welche den verschiedenen Systemen der doppelten Zersetzung eines und desselben Körpers entsprechen, in sehr einfachen Beziehungen zu einander stehen:

Das Aequivalent von NO oder $N + O$
ist gleich $H_5 - H_2 = H_3$.

Das Aequivalent von NO_2 oder $NO + O$
ist gleich $H_3 - H_2 = H$.

Das Aequivalent von $C_7 H_5 O$ oder $O + C_7 H_5$
ist gleich $H_2 - H = H$.

Diese Beispiele zeigen, dass das Aequivalent eines aus zwei andern Radicalen zusammengesetzten Radicals in Wasserstoff gleich ist der Differenz der Aequivalente dieser letzteren in Wasserstoff.

Diese Regel hat allgemeine Geltung und wird uns von grossem Nutzen für die Betrachtung der gepaarten Radicale (§ 2462) sein.

§ 2460. Wenn ein Element zwei oder mehrere der doppelten Zersetzung fähige Oxyde bildet und man betrachtet das Element, welches mit dem Sauerstoff verbunden ist, als Radical, so kommt es stets vor, dass entweder dasselbe Zeichen mehrere Aequivalente in Wasserstoff, oder dieselben, mit verschiedenen Charakteren versehenen Zeichen dasselbe Aequivalent in Wasserstoff darbieten. Man sagt dann, dass *ein ähnliches Element mehrere Aequivalente habe;* aber jedem Aequivalent entsprechen besondere Eigenschaften.

So giebt es zwei der doppelten Zersetzung fähige Quecksilberoxyde:

$$O\,Hg_2 = O \left\{ \begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} \right., \text{ Oxyd;}$$

$$O\,Hg_4 = O \left\{ \begin{matrix} Hg_2 \\ Hg_2 \end{matrix} \right., \text{ Oxydul.}$$

Will man das Quecksilberoxyd in Wasser umwandeln, so muss man jedes Atomgewicht Hg oder 100 Quecksilber durch H ersetzen; soll das Quecksilberoxydul in Wasser verwandelt werden, so muss man jedes Atomgewicht Hg_2 oder 200 Quecksilber durch H ersetzen. Es giebt daher verschiedene Mengen Quecksilber, zwei verschiedene Quecksilberradicale, welche dieselbe Quantität Wasserstoff zu ersetzen vermögen, um ein wie der Typus Wasser der doppelten Zersetzung fähiges Oxyd zu bilden. Jedem dieser Radicale entspricht eine Chlor- und Bromverbindung, ein schwefelsaures, salpetersaures Salz u. s. w. Man kann das eine dieser Radicale Hg *Mercuricum* nennen, um anzudeuten, dass es im Oxyd und den Oxydsalzen enthalten ist, das andere Hg_2 *Mercurosum,* weil es im Oxydul und den Oxydulsalzen enthalten ist. Diese Benennungen sind ebenso rationell, wie jene z. B. in der organischen Chemie von Methyl und Aethyl, welche zwei aus Kohlenstoff und Wasserstoff, aber in verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzte Radicale bezeichnen; es giebt übrigens unter den Verbindungen mit dem Radical *Mercuricum* und denen mit dem Radical *Mercurosum* specifische, ebenso deutliche Unterschiede, wie die, welche man z. B. unter den Ver-

bindungen des Kali, des Silbers, oder den Verbindungen mit dem Radical Methyl oder Aethyl wahrnimmt.

Hier noch ein anderes Beispiel. Der Arsenik bildet die beiden nachstehenden Oxyde:

$$O_3 As_2 = O_3 \left\{ \begin{matrix} As \\ As \end{matrix} \right., \text{ wasserfreie arsenige Säure;}$$

$$O_5 As_2 = O_5 \left\{ \begin{matrix} As \\ As \end{matrix} \right., \text{ wasserfreie Arseniksäure.}$$

Um die arsenige Säure in Wasser umzuwandeln, muss man As oder 75 Arsenik durch H_3, um Arseniksäure darin umzuwandeln, durch H_5 ersetzen. Dasselbe Zeichen As hat demnach zwei verschiedene Aequivalente in Wasserstoff und jedem seiner Aequivalente entsprechen zwei besondere Eigenschaften. Das dreiatomige Aequivalent, welches man *Arseniosum* nennen kann, fungirt in den doppelten Zersetzungen der arsenigen Säure und ihrer Salze; das fünfatomige oder *Arsenicum* fungirt in den doppelten Zersetzungen der Arseniksäure und ihrer Salze.

Stickstoff, Phosphor, Kupfer, Eisen, Platin, Zinn, alle Elemente, welche die Fähigkeit besitzen, wie Quecksilber und Arsenik mehrere saure oder basische Oxyde zu bilden, haben offenbar auch mehrere Aequivalente.

Es kann zuweilen von Nutzen sein, um eine Erklärung zu erleichtern, die verschiedenen Radicale oder Aequivalente eines und desselben Elements mit eigenen Zeichen zu schreiben: so bezeichne ich zuweilen das Radical *Ferricum* durch fe statt $^2/_3$ Fe, äquivalent H, das Radical *Ferrosum* durch Fe; ich schreibe ferner das Radical *Platinicum* mit pt statt $^1/_2$ Pt, äquivalent H, das Radical *Platinosum* Pt, u. s. w.

§ 2461. In der organischen Chemie bezeichnet man mit dem Namen *homologe Radicale*, Radicale, die sich in ihrer Zusammensetzung nur durch n CH_2 unterscheiden, wo n eine ganze Zahl ist. Werden diese Radicale dem Wasserstoff eines Typus substituirt, so geben sie *homologe Verbindungen*, welche in Beziehung auf die chemischen Zeichen einander im höchsten Grade ähnlich sind, d. h. Umwandlungen, deren sie fähig sind. Wir haben bereits diese Art Verbindungen kennen gelehrt (§ 74).

Die bekanntesten homologen Radicale kann man durch folgende

allgemeine Formeln ausdrücken (wir bringen sie für das Radical Wasserstoff des Typus Wasser in Substitution):

Einatomige Radicale.

$C_n H_{2n+1}$, Radicale der Alkohole.
$C_n H_{2n-7}$, desgl.
$C_n H_{2n-1}$, Radicale der Aldehyde.
$C_n H_{2n-9}$, desgl.
$C_n H_{2n-1} O$ Radicale der einbasigen Säuren.
$C_n H_{2n-3} O$ desgl.
$C_n H_{2n-9} O$ desgl.
$C_n H_{2n-1} O_2$, Radicale der zweibasigen Säuren.

Zweiatomige Radicale.

$C_n H_{2n-4} O_2$, Radicale der zweibasigen Säuren.
$C_n H_{2n-12} O_2$, desgl.

§ 2462. Um zwei oder mehrere Systeme von doppelter Zersetzung eines und desselben Körpers unter sich zu verbinden, ist es oft von Vortheil, diesen durch ein gepaartes Radical darzustellen, d. h. zusammengesetzt aus mehreren Radicalen, wovon jedes an ein ähnliches System erinnert. Man kann als gepaart das Radical jedes Körpers betrachten, der fähig ist, sich in gewissen sehr einfachen Processen in Verbindungen umzuwandeln, welche andern Radicalen (*constituirenden Radicalen*) angehören, oder das Radical von jedem Körper, der aus der Umwandlung ähnlicher Verbindungen hervorgeht. Die gepaarten Radicale bilden Oxyde, Schwefel- und Chlorverbindungen, wie ihre constituirenden Radicale.

Es giebt zwei Arten, ein gepaartes Radical auszudrücken. Man kann es darstellen als gepaart durch *Zusammenfügung*, wenn es alle Elemente von zwei andern einfachen oder zusammengesetzten Radicalen enthält, so ist das Schwefelphenyl $C_6 H_5 (SO_2)$ ein Radical, gepaart durch Zusammenfügung der Radicale Sulfuryl SO_2 und Phenyl $C_6 H_5$; das Stannäthyl $Sn (C_n H_5)$ ist ein Radical, gepaart durch Zusammenfügung der Radicale Zinn (*Stannicum*)Sn und Aethyl $C_2 H_5$.

Oder aber man kann ein Radical betrachten als gepaart durch *Substitution*, wenn es alle Elemente eines Radicals und nur einen Theil der Elemente eines andern Radicals enthält, indem man das erstere als die fehlenden Elemente des zweiten ersetzend betrachtet. So besteht das Nitrobenzoïl $C_7 H_4 (N O_2) O$ aus dem Radical Benzoïl $C_7 H_5 O$, dessen eines Atom Wasserstoff durch das Nitryl NO_2 ersetzt ist; das Trichloracetyl $C_2 (Cl_3) O$ besteht aus dem Radical Acetyl $C_2 H_3 O$, dessen 3 Atome Wasserstoff durch ihr Aequivalent des Radicals Chlor ersetzt sind.

α. Unter den durch Zusammenfügung gepaarten Radicalen sind vorzüglich die Radicale der Basen anzuführen, gepaarte Radicale, welche die Elemente eines Radicals Alkohol $C_n H_{2n+1}$ und eines einfachen Radicals (von metallischer Basis oder Mineralsäure) enthalten:

Einatomige Radicale, äquivalent H.

$Hg_2(C_n H_{2n+1})$, Quecksilberäthyl, etc. (Radical des Quecksilberoxyds und Radical des Alkohols).

$Pb_2(C_n H_{2n+1})_3$, Bleiäthyl, etc. (Radical des Bleioxyds und Radical des Alkohols).

$As(C_n H_{2n+1})_2$, Cacodyl, etc. (Radical der arsenigen Säure und Radical des Alkohols).

$As(C_n H_{2n+1})_4$, Arsenäthylium, etc. (Radical der Arseniksäure und Radical des Alkohols).

$Sb(C_n H_{2n+1})_4$, Stibäthylium, etc. (Radical der Antimonsäure und Radical des Alkohols).

$Sn(C_n H_{2n+1})$, Stannäthyl, etc. (Radical des Zinnoxyds und Radicals des Alkohols).

$Sn(C_n H_{2n+1})_3$, zweites Stannäthyl, etc. (Radical des Zinnoxyds und Alkohols).

$N(C_n H_{2n+1})_4$, Teträthyl-Ammonium, etc. (Radical der Salpetersäure und Radical des Alkohols).

$P(C_n H_{2n+1})_4$, Tetraphosphäthyl-Ammonium, etc. (Radical der Phosphorsäure und Radical des Alkohols).

Zweiatomige Radicale, äquivalent H_2:

$Bi(C_n H_{2n+1})$, Wismuthäthyl, etc. (Radical des Wismuthoxyds und Radical des Alkohols).

$As(C_n H_{2n+1})_3$, Arsenäthyl, etc. (Radical der Arseniksäure und Radical des Alkohols).

$Sb(C_n H_{2n+1})_3$, Stibäthyl, etc. (Radical der Antimonsäure und Radical des Alkohols).

$Te(C_n H_{2n+1})_2$, Telluräthyl, etc. (Radical der tellurigen Säure und Radical des Alkohols).

$Se(C_n H_{2n+1})_2$, Selenäthyl, etc. (Radical der selenigen Säure und Radical des Alkohols).

Wenn man gewisse Verbindungen durch diese gepaarten Radicale ausdrückt, so will man daran erinnern, dass sie aus der Einwirkung der Verbindungen mit dem Radical Wismuth, Quecksilber oder Zinn etc. auf die Verbindungen mit dem Radical Methyl, Aethyl oder Amyl hervorgehen, oder auch, dass sie fähig sind, sich bei gewissen Processen in Verbindungen zu spalten, welche dem einen und dem andern der beiden constituirenden Radicale angehören; ferner will man andeuten, dass die Radicale Quecksilberäthyl, Arsenäthyl,

Telluräthyl etc. ganz wie die constituirenden Radicale Quecksilber, Arsenik, Tellur oder Methyl, Aethyl etc., ihre Oxyde, Schwefel- und Chlorverbindungen u. s. w. haben.

Die Radicale der meisten organischen Substanzen, deren nächste Umwandlungen man kennt, können als gepaarte ausgedrückt werden. So können die Radicale der Säuren von der Formel $C_n H_{2n-1} O$ als Verbindungen des Radicals Carbonyl CO und eines Alkoholradicals $C_n H_{2n+1}$ betrachtet werden:

$CO (H)$, Formyl,
$CO (C H_3)$, Acetyl,
$CO (C_2 H_5)$, Propionyl,
$CO (C_3 H_7)$, Butyryl, etc.

Diese Formeln sind durch Processe gerechtfertigt. Man weiss z. B., dass die Verbindungen des Radicals Acetyl sich in vielen Fällen in kohlensaure und Methylverbindungen zersetzen: die Essigsäure kann durch Erhitzen in Kohlensäure und Methylhydrür (Grubengas) umgewandelt werden; essigsaures Kali liefert durch Zersetzung Methyl und kohlensaures Kali, etc.

Dieselben Säureradicale können auch als gepaarte Radicale ausgedrückt werden, welche die entsprechenden Radicale der Aldehyde enthalten plus dem Radical Sauerstoff; man weiss, dass die Aldehyde durch Oxydation in den Zustand von Säuren übergehen:

$C_2 H_3 (O)$, Acetyl,
$C_3 H_5 (O)$, Propionyl,
$C_4 H_7 (O)$, Butyryl, etc.

Endlich können die Alkoholradicale selbst als gepaarte Radicale betrachtet werden, von denen ein Radical Aldehyd und ein Radical Wasserstoff die constituirenden Radicale wären.

$C H (H_2)$, Methyl,
$C_2 H_3 (H_2)$, Aethyl,
$C_3 H_5 (H_2)$, Trityl,
$C_4 H_7 (H_2)$, Tetryl,
$C_5 H_9 (H_2)$, Amyl, etc.

Es giebt wirklich viele Processe, worin die Verbindungen der Alkoholradicale sich in Verbindungen der Aldehydradicale verwandeln (der gewöhnliche Alkohol verwandelt sich in essigsaures Aldehyd, ölbildendes Gas etc.).

Wenn man das Aequivalent der durch Zusammenfügung gepaarten Radicale mit den Aequivalenten ihrer constituirenden Radicale vergleicht, kommt man auf folgenden sehr einfachen Satz, der nur eine Folgerung aus der oben (S. 639) betreffs der Radicale im Allgemeinen formulirten Regel ist: *das Aequivalent eines durch Einzufügung gepaarten Radicals in Wasserstoff ist gleich der Differenz der Aequivalente der zwei constituirenden Radicale in Wasserstoff.* Einige Beispiele werden dies ersichtlich machen:

Gepaartes Radical [1]) Cacodyl As $(CH_3)_2$, äquivalent in Wasserstoff = H.

Constituirende Radicale,		
	As, Arseniosum . . .	H_3
	$(CH_3)_2$, Methyl	H_2
	Differenz	H.

Gepaartes Radical [2]) Arsenäthylium As $(C_2H_5)_4$, äquivalent in Wasserstoff = H.

Constituirende Radicale,		Aeq. in Wasserst.
	As, Arsenicum . . .	H_5
	$(C_2H_5)_4$, Aethyl . . .	H_4
	Differenz	H.

Gepaartes Radical Arsenäthyl As $(C_2H_5)_3$, äquivalent in Wasserstoff = H_2.

Constituirende Radicale,		Aeq. in Wasserst.
	As, Arsenicum . . .	H_5
	$(C_2H_5)_3$ Aethyl . . .	H_3
	Differenz	H_2.

Gepaartes Radical Acetyl CO (CH_3), äquivalent in Wasserstoff = H.

Constituirende Radicale,		Aeq. in Wasserst.
	CO, Carbonyl . . .	H_2
	CH_3, Methyl	H
	Differenz	H.

Gepaartes Radical Acetyl C_2H_3 (O), äquivalent in Wasserstoff = H.

Constituirende Radicale,		Aeq. in Wasserst.
	C_2H_3, Acetosum . . .	H
	O Sauerstoff . . .	H_2
	Differenz	H.

Gepaartes Radical Aethyl C_2H_3 (H_2), äquivalent in Wasserstoff = H.

Constituirende Radicale,		Aeq. in Wasserst.
	C_2H_3 Acetosum . . .	H
	H_2 Wasserstoff . . .	H_2
	Differenz	H.

---

1) Die arsenige Säure As_2O_3 ist das Aequivalent von H_6O_3; daher ist das Arseniosum As_2 äquivalent H_6 oder As äquivalent H_3.

2) Die Arseniksäure As O_5 ist das Aequivalent von $H_{10}O_5$; daher Arsenicum äquivalent H_{10}, oder As äquivalent H_5.

β. Anstatt ein gepaartes Radical als gebildet zu betrachten durch die Verbindung der beiden andern Radicale, kann man auch annehmen, dass es durch Substitution eines Radicals für ein oder mehrere Elemente eines andern Radicals entsteht.

So stellt das Radical Teträthyl-Ammonium N $(C_2 H_5)_4$ das Radical Ammonium dar, dessen 4 Atome Wasserstoff durch das Radical Aethyl[1]) ersetzt sind; das Radical Acetyl $C_2 H_3$ (O) stellt das Radical Aethyl $C_2 H_5$ dar, worin 2 Atome Wasserstoff durch das Radical Sauerstoff ersetzt sind, etc.

Diese Art der Interpretation ist besonders auf die Radicale der Körper anwendbar, welche aus der Wirkung des Chlors, Broms, der Salpetersäure, Schwefelsäure etc. auf die organischen Substanzen hervorgehen.

Das Gesetz der Aequivalente ist: das Aequivalent eines durch Substitution gepaarten Radicals in Wasserstoff ist gleich der Differenz des Wasserstoffäquivalents, welches an der Summe der Aequivalente der beiden constituirenden Radicale in Wasserstoff fehlt. Folgen einige Beispiele als Belege dieses Gesetzes:

Gepaartes Radical Teträthylammonium N $(C_2 H_5)_4$; in Wasserstoff äquivalent = H.

		Aeq. in Wasserstoff.
Constituirende Radicale,	N H_4 Ammonium . . .	H
	$(C_2 H_5)_4$ Aethyl . . .	H_4
	Summe	H_5.
Fehlender Wasserstoff		H_4
	Differenz	H.

Gepaartes Radical Acetyl $C_2 H_3$ (O); äquivalent in Wasserstoff = H.

		Aeq. in Wasserst.
Constituirende Radicale,	$C_2 H_5$ Aethyl	H
	O Sauerstoff . . .	H_2
	Summe	H_3.
Fehlender Wasserstoff		H_2
	Differenz	H.

Gepaartes Radical Nitrobenzoïl $C_7 H_4 (NO_2)$ O, äquivalent in Wasserstoff = H.

---

1) Als durch Zusammenfügung gepaartes Radical stellt das Teträthylammonium das Radical Nitricum N, äquivalent H_5 mit 4 Atomen des Radicals Aethyl $(C_2 H_5)$, äquivalent H_4 dar.

		Aeq. in Wasserst.
Constituirende Radicale,	$C_7 H_5 O$ Benzoïl . . .	H
	$N O_2$ Nitryl	H
	Summe	H_2
Fehlender Wasserstoff		H
	Differenz	H

Radical Binitrobenzoïl $C_7 H_3 (NO_2)_2 O$; Aequivalent in Wasserstoff = H.

		Aeq. in Wasserst.
Constituirende Radicale,	$C_7 H_5 O$ Benzoïl . . .	H
	$(NO_2)_2$ Nitryl	H_2
	Summe	H_3.
Fehlender Wasserstoff		H_2
	Differenz	H.

Radical Sulfobenzoïl $C_7 H_4 (S O_2) O$; Aequivalent [1]) in Wasserstoff = H_2.

		Aeq. in Wasserst.
Constituirende Radicale,	$C_7 H_5 O$ Benzoïl . . .	H
	$S O_2$ Sulfuryl . . .	H_2
	Summe	H_3.
Fehlender Wasserstoff		H
	Differenz	H_2.

Radical Sulfosuccinyl $C_4 H_3 (S O_2) O_2$; Aequivalent [2]) in Wasserstoff = H_3.

		Aeq. in Wasserst.
Constituirende Radicale,	$C_4 H_4 O_2$ Succinyl . .	H_2
	$S O_2$ Sulfuryl . . .	H_2
	Summe	H_4.
Fehlender Wasserstoff		H
	Differenz	H_3.

Gepaartes Radical Trichloracetyl $C_2 (Cl_3) O$; Aequivalent in Wasserstoff = H.

		Aeq. in Wasserst.
Constituirende Radicale,	$C_2 H_3 O$ Acetyl . . .	H
	$(Cl)_3$ Chlor . . .	H_3
	Summe	H_4.
Fehlender Wasserstoff		H_3
	Differenz	H.

Es versteht sich von selbst, dass man bei Darstellung eines Körpers durch ein gepaartes Radical zum Zweck hat, nicht die Art

1) Die Schwefelbenzoësäure enthält $C_7 H_6 S O_5$; sie ist zweibasig:

$$O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_7 H_4 (S O_2) O \\ H_2 \end{array} \right.$$

2) Die Schwefelbernsteinsäure enthält $C_4 H_6 S O_7$; sie ist dreibasig:

$$O_3 \left\{ \begin{array}{l} C_4 H_3 (S O_2) O_2 \\ H_3 \end{array} \right.$$

und Weise auszudrücken, wie die Elemente in dem Atom dieses Körpers gruppirt sind, sondern durch ein einfaches und genaues Bild gewisse Processe zu veranschaulichen, welche seine Entstehung veranlassen, oder wonach er sich umwandelt.

Chemische Functionen der Körper.

§ 2463. Ich bin weiter oben auf der Nothwendigkeit bestanden, den Begriff von Reihe in der chemischen Classification der Körper anzuwenden[1]).

Ich glaube gleichfalls begreiflich gemacht zu haben, dass es zwei Arten von chemischer Classification giebt. Nach der einen gruppirt man diejenigen Körper zusammen, welche nach der Art ihrer Entstehung einander am nächsten stehen, von welcher Art ihre Functionen auch sein mögen; man vereinigt daher um gewisse Stammkörper die Säuren, Alkalien, Aether, Amide u. s. w., welche aus einander entstehen und ein gemeinschaftliches Radical haben; das ist ungefähr die Classification, welcher in dieser Abhandlung gefolgt wurde für die Beschreibung der organischen Körper. In der andern Classification vereinigt man die chemisch ähnlichen Körper, unabhängig von der Art ihrer Erzeugung, und man leitet sie von einer gewissen Zahl von Typenformeln ab; man stellt daher die Säuren zusammen, dann die Aetherarten, die Alkalien, welche auch ihre Radicale sein mögen, und letztere Classification bleibt uns noch näher zu erörtern. Es ist klar, dass beide Classificationen gleiche Wichtigkeit darbieten; die Vollständigkeit beim Studium jedes Körpers erfordert die Anwendung beider.

Die Chemie ist die Wissenschaft von der Entstehung der Materie; die aus einander entstehenden Körper stellen gewissermassen die verschiedenen Theile eines Baumes dar. Man kann in der Chemie wie in der Pflanzen-Physiologie an allen Bäumen im Allgemeinen die Beziehungen der Blätter zu einander, dann die der Blüten, die der Samen u. s. w. betrachten; von derselben Art ist die chemische Classification nach Typen oder ihren Functionen. Man kann aber auch an einem und demselben Baum die Beziehungen seines Blattes zu seiner Blüte, seinen Samen, d. h. die Beziehungen aller seiner Organe un-

---

1) Man vgl. I, § 73 u. ff., Principien der Reihenclassification.

Classification der Körper nach

	Typus Wasser. $nO \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.$		Typus Sal-
	Oxyde.	(Seleniüre, Tellurüre) Sulfüre.	Chlorüre (Bromüre Jodüre, Fluorüre)
Derivate mit positiven Radicalen.	Eigentliche Basen. 1. *Primäre* oder *Hydratbasen* (Kalibydrat, Arsenäthyliumhydrat). 2. *Secundäre* od. *wasserfreie Basen* (Kaliumoxyd).	Schwefelbasen. 1. *Primäre Sulfüre* od. *Sulfhydrate* (Kaliumsulfhydrat, Anilinsulfhydrat). 2. *Secundäre* od. *metallische Sulfüre* (Kaliumsulfür).	Chlorbasen. 1. *Primäre Chlor.* od. *Chlormetalle* (Chlorkalium, Chlorwasserstoffanilin). . . . .
	Alkohole oder Kohlenwasserstoffbasen. 1. *Primäre* oder *eigentliche Alkohole* (Holzgeist, Phenylhydrat, Glycerinhydrat). 2. *Secundäre Alkohole* od. *einfache Aether* (Aethyloxyd).	Schwefelalkohole. 1. *Primäre Sulfüre* od. *Mercaptane* (Aethylsulfhydrat). 2. *Secundäre Sulfüre* od. *schwefelwasserstoffsaure Aether* (schwefelwasserstoffsaures Aethyl).	Chloralkohole. 1. *Primäre Chloralkohole* od. *chlorwasserstoffs. Aether* (Chloräthyl). . . . .
	Aldehyde. 1. *Primäre Alkohole* (essigsaures Aldehyd, Bittermandelöl). 2. *Secundäre Alkohole*.	Schwefelaldehyde. 1. *Primäre Schwefelaldehyde* (Sulfobenzoïl). 2. *Secundäre Schwefelaldehyde*.	Chloraldehyde. 1. *Primäre Chloraldehyde* (Chloraldehyde). . . . .
Derivate mit negativen Radicalen.	Säuren. 1. *Primäre Säuren* oder *Säurehydrate* (Schwefel-, Benzoë-, Cyansäure). 2. *Secundäre* od. *wasserfreie Säuren* (wasserfreie Schwefel-, Benzoësäure).	Schwefelsäuren. 1. *Primäre Schwefelsäuren* (Schwefelcyanwasserstoffsäure). 2. *Secundäre Schwefelsäuren* (Schwefelbenzoïl).	Chlorsäuren. 1. *Primäre Chlor.* (Chlorbenzoïl, Oxychlorphosphor, freies Chlor, Chlorcyan). . . . .
Indifferente Derivate oder Derivate mit positiven u. negativen Radicalen.	Sauerstoffsalze (Metallische Sulphate, Nitrate, Cyanate). Zusammengesetzte Aether (Aethyl-, Phenyl-Sulfat, Cyanat, Oxalat, Glyceride, Oleïn, Stearin). Zusammengesetzte Aldehyde.	Schwefelsalze (Sulfocyanüre, Sulfantimoniate). Zusammengesetzte Schwefeläther (Schwefelessigsaures Aethyl, Schwefelcyanäthyl). Zusammengesetzte Schwefelaldehyde.	. . . .

ıren chemischen Functionen.

…ure n ClH	Typus Ammoniak $nN\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$	Typus Wasserstoff n HH
Cyanüre.	Azotüre (Phosphüre).	Metalle (Metalloïde).
ʼanbasen.	Stickstoffbasen.	Basenmetalle.
Primäre Cyanbasen od. *Cyanmetalle* (Cyankalium, Ferrocyankalium).	1. *Primäre Stickstoffbasen* (Amidkalium).	1. *Primäre Basenm.* oder *Metallhydrüre* (Kupferhydrür).
. . . .	2. *Secundäre Stickstoffbasen.*	2. *Secundäre* oder *eigentliche Metalle* (Kalium, Stibäthyl).
. . . .	3. *Tertiäre Stickstoffbasen* (Stickstoffkalium).	. . . .
ʼanalkohole.	Stickstoffalkohole.	Alkoholmetalle.
Primäre Cyanalk., *cyanwasserstoffs. Aether* od. *Nitrile* (Acetonitril).	1. *Primäre Stickstoffalkohole* (Aethylamin).	1. *Primäre Alkoholmetalle* oder *Alkoholhydrüre* (Sumpfgas, Benzin).
. . . .	2. *Secundäre Stickstoffalkohole* (Diäthylamin).	2. *Secundäre Alkoholm.*, sogenannte *Alkoholradicale* (Aethyl, Amyl).
. . . .	3. *Tertiäre Stickstoffalkohole* (Triäthylamin).	. . . .
ʼanaldehyde.	Stickstoffaldehyde.	Aldehydmetalle.
Primäre Cyanaldeh.	1. *Primäre Stickstoffaldehyde.*	1. *Primäre Aldehydm.* oder *Aldehydhydrüre* (ölbild. Gas).
. . . .	2. *Secundäre Stickstoffaldehyde.*	2. *Secundäre Aldehydm.*
. . . .	3 *Tertiäre Stickstoffald.*	. . . .
ʼansäuren.	Stickstoffsäuren.	Säuremetalle.
Primäre Cyane. (Cyanbenzoïl, freies Cyan).	1. *Primäre Stickstoffsäuren* (Benzamid, Succinamid, Cyanamid).	1. *Primäre Säurem.*, *Säurehydrüre* (Wasserstoffbenzoïl, Chlorwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffs.).
. . . .	2. *Secundäre Stickstoffs.* (Succinimid, Benzoïl-Sulfophenylamid, Hippursäure).	2. *Secundäre Säurem.* od. *Metalloïde* (Benzoïl, Chlor, Cyan).
. . . .	3. *Tertiäre Stickstoffs.* (Dibenzoïlsalicylamid, Boramid, freier Stickst.).	. . . .
. . . .	Amidsalze (Benzamidsaures Quecksilber).	Hierher gehören viele Körper, welche bereits in andern Classen figuriren, z. B. die Cyanalkohole, welche das Radical der Cyansäure und ein Alkoholradical enthalten.
. . . .	Alcalamide (Oxanilid, Aethyl-Acetamid).	
. . . .	. . . .	

ter sich betrachten und dies ist die Classification nach Radicalen oder nach der Entstehung.

Wie ich schon wiederholt bemerkt habe, meine Radicale und Typen sind lediglich Symbole, welche einigermassen gewisse Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Umwandlung darstellen sollen.

Die vorstehende Tabelle fasst die Abtheilungen zusammen, welche ich zur Classification nach Typen angenommen habe.

Typus Wasser.

A. Oxyde.

§ 2464. Die Oxyde oder die Derivate des Typus Wasser durch die Substitution eines andern Radicals für den Wasserstoff lassen sich folgendermassen unterabtheilen:

I. *Positive Oxyde.*	*Basen.*	Primäre Derivate oder *Hydratbasen*.
		Secundäre Derivate oder *wasserfreie Basen*.
	Alkohole.	Primäre Derivate oder eigentliche *Alkohole*.
		Secundäre Derivate oder *einfache Aether*.
	Aldehyde.	Primäre Derivate oder eigentliche *Aldehyde*.
		Secundäre Derivate.
II. *Negative Oxyde.*	*Säuren.*	Primäre Derivate oder *Säurehydrate*.
		Secundäre Derivate oder *wasserfreie Säuren*.
III. *Indifferente Oxyde.*	*Sauerstoffsalze.*	
	Zusammengesetzte Aether.	
	Glyceride.	
	Zusammengesetzte Aldehyde.	

Die *positiven Oxyde* sind diejenigen, worin ein positives Radical den Wasserstoff des Typus vertritt; sie sind *primäre* oder *secundäre*, je nachdem sich die Substitution auf einen Theil oder auf die ganze Menge des Wasserstoffs erstreckt. Sie umfassen Metallbasen, Alkohole und Aldehyde.

Die Metallbasen mit einfachen oder zusammengesetzten, normalen oder gepaarten Radicalen bilden eigentliche Basen, welche unmittelbar auf die Säuren wirken und durchschnittlich feste, nicht flüchtige, unter den gewöhnlichen Umständen der doppelten Zersetzung fähige *Salze* bilden, d. h. indifferente Oxyde mit zwei entgegengesetzten Radicalen, welche sich auf dem Wege der Fällung, nach dem Berthollet'schen Gesetze leicht zersetzen. In wässriger Auflösung stellen sie die blaue Farbe des gerötheten Lack-

mus leicht wieder her. Man nennt die Basen *wasserhaltige* oder *wasserfreie*, je nachdem sie primäre oder secundäre Derivate darstellen.

Die Alkohole umfassen stets Kohlenwasserstoffverbindungen (bisweilen auch Sauerstoffverbindungen); sie bewirken wie die eigentlichen Basen doppelte Zersetzungen mit den Säuren, allein meistens unter eigenthümlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes, indem sie indifferente Oxyde, *zusammengesetzte Aether* genannt, bilden. Diese sind in der Regel flüssig und flüchtig und ihre Radicale werden unter den gewöhnlichen Umständen auf dem Wege der Fällung nicht ausgetauscht. Man nennt diese Oxyde insbesondere *Alkohole*, wenn sie primäre, und *einfache Aether*, wenn sie secundäre sind; sie haben keine Wirkung auf Lackmus.

Die *Aldehyde* (oder deshydrogenisirte Alkohole) nähern sich in ihrem Verhalten sehr den Alkoholen. Sie enthalten Radicale, welche sich von den Alkoholradicalen durch einen geringeren Gehalt an Wasserstoff, und Säureradicale, die sich durch einen geringeren Gehalt an Sauerstoff unterscheiden; rücksichtlich der Metamorphosen bilden sie intermediäre Körper zwischen den Alkoholen und Säuren, in welche sie sich übrigens umwandeln lassen. Als Functionen bilden die primären Alkohole und Aldehyde gewissermassen den Uebergang zu den Sauerstoffsäuren; denn beide sind fähig ihren Wasserstoff gegen das Radical gewisser Basen auszutauschen; nur zeigen die Producte dieses Austausches im Allgemeinen wenig Beständigkeit.

Die *negativen Oxyde* enthalten ein negatives Radical in Substitution für den Wasserstoff des Typus Wasser; in den organischen Verbindungen enthält dieses Radical gewöhnlich Sauerstoff. Sie umfassen die Körper, welche *Säuren* genannt werden. Diese heissen *Hydrate* oder eigentliche Säuren, wenn nur ein Theil des Wasserstoffs des Typus ersetzt ist (primäre Säuren); sie wirken unmittelbar auf die Basen, um Salze zu bilden, röthen Lackmus und zersetzen Carbonate unter Brausen. Die Säuren mit gepaarten Radicalen (z. B. die Amidsäuren) verhalten sich ebenso. Wenn sämmtlicher Wasserstoff des Typus durch ein negatives Radical ersetzt wird, so hat man *Anhydride* oder wasserfreie Säuren (secundäre Säuren); in den Fällen, wo diese Anhydride unmittelbar in Berührung mit Wasser, Wasser aufnehmen, verhalten sie sich zu den Basen wie die eigentlichen Säuren; doch besitzen viele organische Anhydride verschie-

dene Eigenschaften und haben keine Einwirkung auf Reagens-papiere.

Die *indifferenten Oxyde* umfassen Verbindungen, worin ein positives Radical (einer Basis, eines Alkohols oder Aldehyds) und ein negatives (einer Säure) den Wasserstoff des Typus vertreten. In den Sauerstoffsalzen tauschen sich diese beiden Radicale leicht auf dem Wege der Fällung aus; die *zusammengesetzten Aether* und die *Glyceride* erfordern zu diesem Austausch ausnahmsweise Bedingungen rücksichtlich der Temperatur und des Druckes.

Man kann auch zu den indifferenten Oxyden die Glucoside oder Derivate der Glucose rechnen, welche sich den Aetherarten und Glyceriden durch gewisse Eigenschaften der doppelten Zersetzung nähern.

Positive Oxyde.

§ 2465. *Basen.* — Diese Körper stellen Wasser dar, dessen Wasserstoff durch ein einfaches oder zusammengesetztes metallisches Radical ersetzt ist.

Wenn sich diese Vertretung auf den gesammten Wasserstoff des Typus erstreckt, so heissen die Basen *wasserfreie* (secundäre Basen); man nennt sie *Hydrate* (primäre Basen), wenn nur ein Theil vom Wasserstoff des Typus vertreten ist.

α. Einatomige Basen:

Kalihydrat . . .	$\frac{1}{2}(K_2O, H_2O)$	$= O\left\{\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right.$
Kaliumoxyd . . .	K_2O	$= O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$
Silberhydrat . . .	$\frac{1}{2}(Ag_2O, H_2O)$	$= O\left\{\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right.$
Silberoxyd . . .	Ag_2O	$= O\left\{\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right.$

β. Zweiatomige Basen:

Platinicumhydrat	$\frac{1}{2}(Pt_2O_2, 2H_2O)$	$= O_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Pt\end{matrix}\right.$
Platinicumoxyd .	Pt_2O_2	$= O_2\left\{\begin{matrix}Pt\\Pt\end{matrix}\right.$
		$= O_2\left\{\begin{matrix}pt_2\\pt_2\end{matrix}\right.$

γ. Dreiatomige Basen:

Aluminiumhydrat	$\frac{1}{2}(Al_4O_3, 3H_2O$	$= O_3\left\{\begin{matrix}H_3\\Al_2\end{matrix}\right.$
Aluminiumoxyd	Al_4O_3	$= O_3\left\{\begin{matrix}Al_2\\Al_2\end{matrix}\right.$

Antimoniumhydrat $\frac{1}{2}(Sb_2O_3, 3H_2O) = O_3 \left\{ \begin{matrix} H \\ Sb \end{matrix} \right.$

Antimoniumoxyd $Sb_2O_3 = O_3 \left\{ \begin{matrix} Sb \\ Sb \end{matrix} \right.$

Wismuthoxyd $Bi_2O_3 = O_3 \left\{ \begin{matrix} Bi \\ Bi \end{matrix} \right.$

Die zwei- und dreiatomigen Basen nähern sich ganz gewissen Säuren; das Antimonoxyd z. B. steht der arsenigen Säure sehr nahe; es heisst auch zuweilen antimonige Säure. Man weiss, dass es Stannate und Aluminate giebt.

Gewisse dreiatomige Basen verhalten sich bisweilen wie einatomige, namentlich das Antimonoxyd (vgl. weinsaure Antimonoxydverbindungen, § 2495):

Antimonoxyd $Sb_2O_3 = O \left\{ \begin{matrix} SbO \\ SbO \end{matrix} \right.$

Was die Peroxyde angeht, wie das Wasserstoffhyperoxyd, Mangan- und Bleihyperoxyd, welche sich unter Mitwirkung von Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoff in Oxyde umzuwandeln vermögen, giebt es zwei Ausdrucksweisen: man kann sie als Wasser betrachten, dessen eines Atom Wasserstoff durch die Radicale HO, MnO, PbO ersetzt wäre:

Wasserstoffhyperoxyd $O_2H_2 = O \left\{ \begin{matrix} HO \\ H \end{matrix} \right.$

Manganhyperoxyd . $O_2Mn_2 = O \left\{ \begin{matrix} MnO \\ Mn \end{matrix} \right.$

Bleihyperoxyd . . $O_2Pb_2 = O \left\{ \begin{matrix} PbO \\ Pb \end{matrix} \right.$

Nach dieser Schreibweise wäre das Manganhyperoxyd mangansaures Manganosum, und es ist bekannt, dass man durch Glühen von Manganhyperoxyd mit Kalihydrat bei Luftabschluss mangansaures Kali erhält.

Eine andere Art, die Peroxyde mit dem Typus Wasser in Verbindung zu bringen, besteht darin, dabei dasselbe metallische Radical wie bei den Protoxyden anzunehmen, aber mit einem andern Radical, Sauerstoff[1]), den man *Hyperoxygen* $O_2 = Ox$ nennen

---

1) Eine ähnliche Schreibweise liesse sich auf die beiden Modificationen des freien Sauerstoffes anwenden:

Gewöhnlicher Sauerstoff $O\,O$

Ozonisirter Sauerstoff O_2O_2 oder $Ox\,Ox$.

könnte, äquivalent H_2; man würde so auf den Sauerstoff das oben entwickelte Princip (§ 2460) anwenden, dass ein und dasselbe Element mehrere Radicale oder Aequivalente haben kann, wovon jedem besondere Eigenschaften entsprechen.

§ 2466. *Gepaarte Basen.* — Die organischen Basen, welche mit den Metallbasen in den chemischen Functionen übereinstimmen, sind diejenigen, deren Radical gepaart, d. h. zusammengesetzt aus einem Radical Alkohol, $C_n H_{2n+1}$, in Verbindung mit einem einfachen positiven oder negativen Radical. So bilden die Radicale Aethyl, Methyl oder Amyl in Verbindung mit den Radicalen Quecksilber, Blei, Zinn, Antimon, Arsenik, Tellur u. s. w. gepaarte Radicale (Quecksilberäthyl, Stannamyl, Tellurätbyl u. s. w.), deren Oxyde dem Kali, Kalk, Bleioxyd u. s. w. vollkommen analoge Basen darstellen. Die erste dieser halb metallischen halb organischen Basen wurde von Bunsen entdeckt, welcher im Jahre 1840 das Cacodyloxyd (Arsenio-Dimethyl) beschrieb. Bunsen's merkwürdige Entdeckungen erlangten seitdem eine grosse Ausdehnung durch die Arbeiten von Frankland, Löwig, Cahours und Riche, Landolt, Wöhler etc.

Wenn man sich in einem oder zwei Atomen Antimon-, Arsen-, Quecksilberoxyd u. s. w. ein oder mehrere Atome Sauerstoff durch ihr Aequivalent [1]) Methyl oder Aethyl ersetzt denkt, so hat man genau die Zusammensetzung der wasserfreien gepaarten Basen, welche ihnen entsprechen. So hat man, wenn $(C_2 H_5)_2$ oder die homologen Radicale durch Aet ausgedrückt werden [2]):

			Wasserfreie gepaarte Basen.
Quecksilberoxyd	(2 At.) $Hg_4 O_2$	.	$Hg_4 (Aet\ O) = O \left\{ \begin{matrix} Hg_2 (C_2 H_5) \\ Hg_2 (C_2 H_5)' \end{matrix} \right.$
Bleioxyd	(2 At.) $Pb_4 O_4$	.	$Pb_4 (Aet_3 O) = O \left\{ \begin{matrix} Pb_2 (C_2 H_5)_3 \\ Pb_2 (C_2 H_5)_3' \end{matrix} \right.$
* Wismuthoxyd	$Bi_2 O_3$	.	$Bi_2 (Aet\ O_2) = O_2 \left\{ \begin{matrix} Bi\ (C_2 H_5) \\ Bi\ (C_2 H_5)' \end{matrix} \right.$
Wasserfreie arsenige Säure	$As_2 O_3$	.	$As_2 (Aet_2 O) = O \left\{ \begin{matrix} As\ (C_2 H_5)_2 \\ As\ (C_2 H_5)_2' \end{matrix} \right.$

1) Die mit einem * bezeichneten gepaarten Basen sind zweiatomig.

2) $(C_2 H_5)$ ist das Aequivalent von O, denn, um das Wasser in Aethyläther umzuwandeln, hat man:

$$O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. \text{ und } \frac{C_2 H_5, H}{C_2 H_5, H}.$$

*Wasserfreie Arseniksäure . . .	As_2O_5	. $As_2(Aet_3O_2) = O_2$	$\{ As(C_2H_5)_3, As(C_2H_5)_3 \}$
Wasserfreie Arseniksäure . . .	As_2O_5	. $As_2(Aet_4O) = O$	$\{ As(C_2H_5)_4, As(C_2H_5)_4 \}$
*Wasserfreie Antimonsäure . .	Sb_2O_5	. $Sb_2(Aet_3O_2) = O_2$	$\{ Sb(C_2H_5)_3, Sb(C_2H_5)_3 \}$
Wasserfreie Antimonsäure . .	Sb_2O_5	. $Sb_2(Aet_4O) = O$	$\{ Sb(C_2H_5)_4, Sb(C_2H_5)_4 \}$
Zinnoxyd	Sn_2O_2	. $Sn_2(Aet\,O) = O$	$\{ Sn(C_2H_5), Sn(C_2H_5) \}$
Zinnoxyd (2 Atome)	Sn_4O_4	. $Sn_4(Aet_3O) = O$	$\{ Sn_2(C_2H_5)_3, Sn_2(C_2H_5)_3 \}$
Wasserfreie tellurige Säure (2 At.)	Te_2O_4	. $Te_2(Aet_2O_2) = O_2$	$\{ Te(C_2H_5)_2, Te(C_2H_5)_2 \}$
Wasserfreie selenige Säure (2 At.)	Se_2O_4	. $Se_2(Aet_2O_2) = O_2$	$\{ Se(C_2H_5)_2, Se(C_2H_5)_2 \}$
Wasserfreie Salpetersäure .	N_2O_5	. $N_2(Aet_4O) = O$	$\{ N(C_2H_5)_4, N(C_2H_5)_4 \}$

Es ist bemerkenswerth, dass alle diese gepaarte Basen Säuren oder wenigstens solchen Oxyden entsprechen, deren Verhalten sich sehr dem der Säuren nähert. Man erhält sie entweder durch unmittelbare Oxydation gewisser Aether, wie die Arsen-, Tellur-, Antimon- und Selenverbindungen des Aethyls, welche sich wie Metalle verhalten, oder bei der Einwirkung des Kali oder Silberoxydes auf die entsprechenden gepaarten salpetersauren Salze, die Chloride oder Jodide.

Sie gleichen durch ihre physischen Eigenschaften den anorganischen Basen: bald bilden sie weisse, in Wasser lösliche, alkalische, ätzende Massen (z. B. die Oxyde oder Hydrate des Blei-, Arsen-, Stib- und Telluräthys); bald bilden sie weisse, amorphe, in Säuren lösliche Niederschläge (z. B. die Oxyde des Wismuth- und Stannäthys). Sie verdrängen das Ammoniak der Ammoniaksalze und liefern mit den Säuren eine grosse Menge Salze. Im Allgemeinen sind sie nicht flüchtig und zersetzen sich durch die Einwirkung der Wärme; doch ist das Hydrat des Bleiäthyls flüchtig und verbreitet Rauch bei Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes.

§ 2467. Die *Amidbasen* sind mit dem Radical Ammonium gepaarte Basen. Das Ammoniak bildet bekanntlich in wässriger Lösung eine dem Natron oder Kali ähnliche Basis; diese Analogie lässt sich ausdrücken, indem man sagt, das Radical Ammonium NH_4 vertrete das einfache Radical Kalium K oder Natrium Na:

$$O \left\{ \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right. ; \quad O \left\{ \begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix} \right. \quad = \quad NH_3 + H_2O.$$

Kalihydrat. Ammoniumhydrat.

Die anorganische und organische Chemie bieten eine grosse Zahl von Verbindungen dar, welche die Oxyde eines Ammoniums darstellen, dessen Wasserstoff mehr oder weniger durch ein einfaches oder zusammengesetztes Radical ersetzt ist. Zu dieser Abtheilung sind die Körper zu rechnen, welche man *ammoniakalische Oxyde* genannt hat, z. B. das ammoniakalische Quecksilberoxyd oder Quecksilberammoniumoxyd, das Platinammoniumoxyd (Platinamin, Platosamin), etc.

Quecksilberammonium-Hydrat	$NHg_4\ HO$	$= O \left\{ \begin{matrix} NHg_4 \\ H \end{matrix} \right.$
Platinammonium-Hydrat (Platinamin [1]))	$Npt_2\ H_3O$	$= O \left\{ \begin{matrix} Npt_2\ H_2 \\ H \end{matrix} \right.$
Platosammonium-Hydrat (Reiset's zweite Basis) . .	$NPt\ H_4O$	$= O \left\{ \begin{matrix} NPt\ H_3 \\ H. \end{matrix} \right.$

Diese Basen verhalten sich zu den Säuren wie die Metallbasen mit einfachen Radicalen. Es giebt auch ähnliche Amidbasen, welche von einem *Diammonium*hydrat abstammen.

$$O \left\{ \begin{matrix} N_2H_7 \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} NH_3\ (NH_4) \\ H \end{matrix} \right. = NH_3 + H_2O;$$

Diammoniumhydrat.

Das Diplatosamin (Reiset's erste Basis) stellt ein Diammoniumhydrat dar, dessen eines Atom Wasserstoff durch sein Aequivalent Platinosum ersetzt ist:

---

1) Nach meinen Beobachtungen stellt das Knallplatin, welches man erhält, wenn man das chlorplatinsaure Ammoniak in kochendem Natron auflöst und durch Essigsäure fällt, das Hydrat eines Ammoniums dar, dessen 4 Atome Wasserstoff durch ihr Aequivalent Platinicum $pt_4 = Pt$ ersetzt sind. Bei 160° getrocknet enthält die Substanz:

$$O \left\{ \begin{matrix} Npt_4 + 2\ Aq. \\ H \end{matrix} \right.$$

Diese Formel ist aus folgenden Resultaten abgeleitet:

	Gefunden.	Berechnet.
Stickstoff . .	5,2	5,2
Platin . . .	75,0	74,7
Wasserstoff .	1,7	1,9

Das Knallplatin löst sich leicht in Salzsäure auf und bildet damit ein leicht lösliches und unkrystallisirbares Salz.

$$O \left\{ \begin{array}{l} NPtH_2\,(NH_4) \\ H \end{array} \right.$$

Diplatosammoniumhydrat.

Die Amidbasen der Gattung, wovon wir sprechen, sind besonders häufig in der organischen Chemie; wir verdanken ihre Kenntniss den glänzenden Arbeiten Hofmann's. Dieser hat nachgewiesen, dass die Substitution der Alkoholradicale C_nH_{2n+1} und C_nH_{2n+7} für die vier Atome Wasserstoff des Ammoniums in dessen Hydrat ganz dem Kali ähnliche Basen liefert. Diese Basen gehören übrigens ganz der oben beschriebenen Classe der Aethylmetallbasen an und sind nur eine besondere Art derselben [1]).

Folgende sind die wichtigsten organischen Amidbasen:

Homologe Basen mit dem Radical $N(C_nH_{2n+1})_4$:

Tetramethylammoniumhydrat . .	$C_4H_{13}NO = O$	$\left\{ \begin{array}{l} N(CH_3)_4 \\ H, \end{array} \right.$
Teträthylammoniumhydrat . .	$C_8H_{21}NO = O$	$\left\{ \begin{array}{l} N(C_2H_5)_4 \\ H, \end{array} \right.$
Diäthylmethylammoniumhydrat .	$C_{10}H_{25}NO = O$	$\left\{ \begin{array}{l} N(C_2H_5)_2(CH_3)(C_5H_{11}) \\ H. \end{array} \right.$

Homologe Basen mit dem Radical $N(C_nH_{2n+1})_3(C_nH_{2n-7})$:

Methylamylphenylammoniumhydrat	$C_{14}H_{25}NO = O$	$\left\{ \begin{array}{l} N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})(C_6H_5). \\ H \end{array} \right.$
Triäthyltoluenylammoniumhydrat	$C_{13}H_{23}NO = O$	$\left\{ \begin{array}{l} N(C_2H_5)_3(C_7H_7) \\ H. \end{array} \right.$

Die Jodverbindungen dieser Basen entstehen durch die Einwirkung der jodwasserstoffsauren Aether (Alkoholjodide) auf die tertiären Alkalien (Alkoholazodide):

$$N \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right. + I,\, C_2H_5 = I,\, N\,(C_2H_5)_4.$$

Triäthylamin. Aethyljodid. Teträthylammoniumjodid.

Die Basen selbst erhält man aus ihren Jodiden mit Kali nicht, das Silberhydrat dagegen lässt sie isoliren:

---

1) Sie lassen sich auch von der Salpetersäure ableiten. Vgl. S. 657.

$$I, N(C_2H_5)_4 + O \left\{ \begin{matrix} Ag \\ H \end{matrix} \right. = I\,Ag + O \left\{ \begin{matrix} N(C_2H_5)_4 \\ H \end{matrix} \right.$$

Tetrāthylammo-niumjodid. Silber-hydrat. Silber-jodid. Tetrāthylammonium-hydrat.

Man erhält sie beim Abdampfen in Gestalt krystallinischer, sehr leicht in Wasser löslicher Massen, welche das Ammoniak aus seinen Salzen austreiben und die zusammengesetzten Aether in Säure und Alkohol zerlegen. Sie zersetzen sich durch Destillation unter Ent-wicklung einer flüchtigen tertiären Base:

$$O \left\{ \begin{matrix} N(C_2H_5)_4 \\ H \end{matrix} \right. = N \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. + C_2H_4 + H_2O.$$

Tetrāthylammonium-hydrat. Triäthyl-amin. Oelbild. Gas.

Die Jodide dieser Basen verhalten sich auf ähnliche Weise unter dem Einfluss der Wärme,

$$I, N(C_2H_5)_4 = N \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. + I, C_2H_5$$

Tetrāthylammo-niumjodid. Triäthyl-amin. Aethyljodid.

Mehrere Pflanzenbasen (Nicotin, Strychnin, Morphin, Codein, Chinin, Cinchonin) verhalten sich zu den hydrojodsauren Aethern w[ie] die tertiären Basen zu den Alkoholradicalen. Ebenso zu den em[py-]reumatischen Basen (Pyridin, Picolin, Collidin), welche das drei[ato-]mige Radical $C_n H_{2n-5}$ enthalten.

Es ist zu bemerken, dass alle organischen Basen, in Wass[er] gelöst, sich vorstellen lassen als Ammoniumhydrate; ebenso lass[en] sich die Verbindungen dieser Basen mit den Säuren (die Salze d[er] organischen Basen) jederzeit als Ammoniumsalze ausdrücken.

§ 2468. Es giebt Oxyde, welche den eben besproche[nen] Stickstoffbasen ganz ähnlich sind, aber Phosphor statt des Sticksto[ffs] enthalten; diese Phosphorbasen wurden von Cahours und Hofm[ann] entdeckt.

Homologe Basen mit dem Radical $P(C_nH_{2n+1})_4$:

Tetraphosphomethylammoniumhydrat .	$= C_4H_{13}PO = O \left\{ \begin{matrix} P(CH_3)_4, \\ H, \end{matrix} \right.$
Tetraphosphäthylammoniumhydrat . .	$= C_8H_{21}PO = O \left\{ \begin{matrix} P(C_2H_5)_4 \\ H, \end{matrix} \right.$
Triphosphäthylammoniumhydrat . . .	$= C_7H_{19}PO = O \left\{ \begin{matrix} P(C_2H_5)_3(CH_3) \\ H. \end{matrix} \right.$

Die Jodide dieser Basen erhält man durch die Einwirkung der Alkoholjodide und -Phosphide:

$$P \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. + I, C_2H_5 = I, P(C_2H_5)_4.$$

Triphosphäthyl-amin. Aethyl-jodid. Tetraphosphäthyl-ammoniumjodid.

Die Basen selbst entstehen aus den entsprechenden Jodüren und Silberhydrat:

$$I, P(C_2H_5)_4 + O \left\{ \begin{matrix} Ag \\ H \end{matrix} \right. = I\,Ag + O \left\{ \begin{matrix} P(C_2H_5)_4 \\ H. \end{matrix} \right.$$

Tetraphosphäthyl-ammoniumjodid. Tetraphosphäthyl-ammoniumhydrat.

Sie besitzen starke basische Eigenschaften und neutralisiren die stärksten Säuren vollkommen. Sie liefern krystallisirbare salzsaure Salze, welche schöne Verbindungen mit Platinchlorid bilden.

§ 2469. Ausser den Ammon- und Phosphammonbasen kennt man Basen, welche von einem Ammoniumhydrat abstammen, dessen Stickstoff durch sein Aequivalent Arsenik oder Antimon ersetzt ist:

Arsenäthyliumhydrat . .	$C_8H_{21}AsO = O \left\{ \begin{matrix} As(C_2H_5)_4 \\ H, \end{matrix} \right.$
Stibäthyliumhydrat . .	$C_8H_{21}SbO = O \left\{ \begin{matrix} Sb(C_2H_5)_4 \\ H, \end{matrix} \right.$
Stibäthyl-Methyliumhydrat	$C_7H_{19}SbO = O \left\{ \begin{matrix} Sb(CH_3)(C_2H_5)_3 \\ H. \end{matrix} \right.$

Diese Basen erhielten Landolt, Cahours, Riche etc. durch Behandlung der entsprechenden Jodide mit Silberoxyd. Sie bilden weisse, in Wasser äusserst leicht lösliche Massen, ätzend wie Kali und begierig Kohlensäure aus der Luft anziehend.

§ 2470. *Alkohole.* — Diese Körper, welche ausschliesslich der organischen Chemie angehören, stellen Wasser dar, dessen ein Atom Wasserstoff durch ein positives Kohlenwasserstoffradical ersetzt ist. Sie unterscheiden sich von den eigentlichen Basen dadurch,

dass sie mit den meisten Säuren nur unter besondern Umständen des Druckes und der Temperatur eine doppelte Zersetzung bilden. Sie theilen mit den Säuren die Eigenschaft, Kalium, Natrium und selbst die Radicale anderer Metallbasen gegen das zweite Atom Wasserstoff des Typus Wasser (Kaliumalkohol, phensaures Natron) auszutauschen und finden sich daher, so zu sagen, an die Grenze der eigentlichen Säuren und Basen gestellt.

Die chemische Geschichte der Alkohole ist innig verknüpft mit der der einfachen und zusammengesetzten Aether, deren Kenntniss wir vorzugsweise Gay-Lussac und Thenard, Dumas und Boullay, Dumas und Peligot, Williamson etc. verdanken.

Man kennt mehrere Reihen homologer Alkohole.

α. Homologe Alkohole mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$, entsprechend der Reihe der fetten Säuren mit dem Radical $C_n H_{2n-1} O$:

Ameisensäure-Alkohol, Holzgeist od. Methylhydrat (2 Vol.)	$C\ H_4\ O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C\ H_3 \\ H \end{matrix} \right.$
Essigsaurer Alkohol, Weingeist oder Aethylhydrat . .	$C_2\ H_6\ O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_2\ H_5 \\ H \end{matrix} \right.$
Propionsaurer Alkohol oder Tritylhydrat	$C_3\ H_8\ O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_3\ H \\ H \end{matrix} \right.$ [illegible]
Butylsaurer Alkohol oder Tetrylhydrat	$C_4\ H_{10}\ O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_4\ H \\ H \end{matrix} \right.$ [illegible]
Amylsaurer Alkohol oder Amylhydrat	$C_5\ H_{12}\ O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_5\ H \\ H \end{matrix} \right.$ [illegible]
Capronsaurer Alkohol oder Hexylhydrat	$C_6\ H_{14}\ O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_6\ H_{13} \\ H \end{matrix} \right.$
Caprylsaurer Alkohol oder Octylhydrat	$C_8\ H_{18}\ O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_8\ H_{17} \\ H \end{matrix} \right.$
Cetylsaurer Alkohol oder Cetylhydrat	$C_{16}\ H_{34}\ O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_{16}\ H_{33} \\ H \end{matrix} \right.$
Cerylsaurer Alkohol oder Cerylhydrat	$C_{27}\ H_{56}\ O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_{27}\ H_{55} \\ H \end{matrix} \right.$
Melissinsaurer Alkohol oder Melissylhydrat	$C_{30}\ H_{62}\ O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_{30}\ H_{61} \\ H \end{matrix} \right.$

Die beiden ersten Alkohole sind seit langer Zeit bekannt. Cahours, Balard, Brodie, Bouis, Chancel und Wurtz haben treffliche Arbeiten über die übrigen Glieder dieser Reihe veröffentlicht.

Diese Alkohole entstehen: bei der trocknen Destillation des Holzes (Methylhydrat); bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten (Aethyl-, Trityl-, Tetryl-, Amyl-, Hexylhydrat); bei der Einwirkung des Wassers auf die schwefelsaure Lösung der Kohlenwasserstoffe $n\,C H_2$ (Aethyl-, Tritylhydrat); bei der Zersetzung gewisser Fette und Wachs-

arten durch Kali (Cetylhydrat aus Wallrath, Cerylhydrat aus chinesischem Wachs, Melissylhydrat aus Bienenwachs).

Sie sind flüssig oder fest, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und flüchtig ohne Zersetzung (wenigstens die unteren Glieder der homologen Reihe); der Siedepunkt jedes Alkohols ist ungefähr 40° tiefer als der der entsprechenden Fettsäure.

Unter dem Einfluss oxydirender Agentien liefern die Alkohole Aldehyde mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$ oder Fettsäuren mit dem Radical $C_n H_{2n-1} O$; diese Wirkung ist charakteristisch und hat zur Benennung der verschiedenen Alkohole gedient.

$$C_2 H_6 O + O = C_2 H_4 O + H_2 O;$$

Gewöhnlicher oder Essigsäurealkohol. — Essigsäure-Aldehyd.

$$C_2 H_6 O + O_2 = C_2 H_4 O + H_2 O.$$

Gewöhnlicher oder Essigsäurealkohol. — Essigsäure.

Mit Kalikalk bei höherer Temperatur behandelt, entwickeln die Alkohole Wasserstoff und bilden das Salz einer fetten Säure. So liefert gewöhnlicher Alkohol essigsaures, Holzgeist ameisensaures, Amylalkohol baldriansaures Salz u. s. w.

In Berührung mit Kalium entwickeln die Alkohole Wasserstoffgas unter Bildung von Kaliverbindungen, welche das Wasser zersetzt:

Aethylsaures Kali oder Aethyl-Kaliumoxyd . $C_2 H_5 K O = O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ K \end{matrix} \right.$

Sie lösen sich in Schwefelsäure und verbinden sich damit unter Bildung von Aethersäuren (zusammengesetzte saure Aether),

Aethylschwefelsäure oder Schwefelweinsäure $C_2 H_6 S O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} S O_2 \\ C_2 H_5. \\ H \end{matrix} \right.$

Mit nicht überschüssiger Schwefelsäure oder mit Phosphorsäure, mit Fluorbor, Chlorzink, Chlorzinn erhitzt — liefern mehrere von diesen Alkoholen einfache Aether (§ 2471); mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt, liefern sie Kohlenwasserstoffe der homologen Reihe $n C H_2$.

Mit den meisten übrigen Säuren liefern dieselben Alkohole zusammengesetzte Aether (§ 2496). Die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, sowie Chlor-, Brom- und Jodphosphor wandeln diese Alkohole in chlor-, brom- und jodwasserstoffsaure Aether um:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + Cl\,H = O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + Cl, C_2 H_5.$$

Aethylhydrat. Chloräthyl.

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + Cl_3, P\,Cl_2 = \frac{Cl, C_2 H_5}{Cl, H} + Cl_3, PO.$$

Aethylhydrat. Phosphorsuperchlorid. Chloräthyl plus Chlorwasserstoffsäure. Phosphoroxychlorür.

Mit den Säurechloriden liefern die Alkohole zusammengesetzte Aether unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure.

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + Cl, C_7 H_5 O = O \begin{matrix} C_7 H_5 \\ C_2 H_5 O \end{matrix} + Cl\,H$$

Aethylhydrat. Chlorbenzoïl. Benzoësaures Aethyl. Chlorwasserstoff.

Das Phosphorsupersulfid wandelt die Alkohole in Mercaptane:

$$5\,O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + P_2 S_5 = 5\,S \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + P_2 H_5.$$

Aethylhydrat. Aethylsulfhydrat.

β. Homologe Alkohole mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$, entsprechend den Säuren mit dem Radical $C_n H_{2n-3}$. Man kennt erst ein einziges Glied dieser Alkoholreihe:

Acrylalkohol oder Allylhydrat $C_3 H_6 O = O \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 \\ H. \end{matrix} \right.$

Dieser Alkohol zeigt die grösste Analogie mit den Alkoholen der vorhergehenden Reihe; er bildet, wie jene, zusammengesetzte Aether. Die oxydirenden Agentien verwandeln ihn in Acroleïn (Acrylaldehyd) $C_3 H_4 O$ und in Acrylsäure $C_3 H_4 O_2$ (Cahours und Hofmann).

Jeder Säure mit dem Radical $C_n H_{2n-3} O$ (Angelica-, Terebin-, Oleïnsäure etc.) entspricht wahrscheinlich ein dem Allylhydrat ähnlicher Alkohol.

γ. Homologe Alkohole mit dem Radical $C_n H_{2n-7} O$, entsprechend den Säuren mit dem Radical $C_n H_{2n-9} O$:

Benzoëalkohol, Benzäthyl- oder Toluenylhydrat $C_7 H_8 O = O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_7 \\ H, \end{matrix} \right.$

Cuminalkohol oder Cumenylhydrat . . . $C_{10} H_{14} O = O \left\{ \begin{matrix} C_{10} H_{13} \\ H. \end{matrix} \right.$

Die Alkohole dieser Reihe wurden von Canizzaro mittelst der entsprechenden Aldehyde und einer alkoholischen Kalilösung erhalten:

$$2\,C_7\,H_6\,O + K\,H\,O = C_7\,H_8\,O + C_7\,H_5\,K\,O_2.$$

Bittermandelöl oder Benzoëaldehyd. — Benzoëalkohol. — Benzoësaures Kali.

Sie bilden Flüssigkeiten, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigen und die die oxydirenden Agentien in Aldehyde oder entsprechende Säuren verwandeln.

Mit Schwefelsäure behandelt, liefern sie weder einfachen Aether, noch Weinsäure; aber sie scheiden harzige Producte ab.

Mit einem Gemenge von Schwefelsäure und andern Sauerstoffsäuren liefern sie zusammengesetzte Aether; mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure liefern sie gleichfalls entsprechende Aether. Aetzkali verwandelt sie bei höherer Temperatur in Säure und Alkoholhydrür.

$$3\,C_7\,H_8\,O = C_7\,H_6\,O_2 + 2\,C_7\,H_8 + H_2\,O.$$

Benzoëalkohol. Benzoësäure. Tolnen.

δ. Homologe Alkohole mit dem Radical $C_n\,H_{2n-7}$:

Phenalkohol oder Phenylhydrat $C_6\,H_6\,O = O \left\{ \begin{matrix} C_6\,H_5 \\ H, \end{matrix} \right.$

Kresylalkohol oder Kresylhydrat $C_7\,H_8\,O = O \left\{ \begin{matrix} C_7\,H_7 \\ H. \end{matrix} \right.$

Diese Alkohole, isomer denen der Reihe γ, finden sich unter den Producten der trocknen Destillation des Holzes und der Steinkohle. Das Phenylhydrat ist durch die Untersuchungen von Laurent und Gerhardt als Alkohol charakterisirt worden; Williamson und Fairlie haben den Kresylalkohol beschrieben.

Die Alkohole dieser Reihe bilden in Wasser wenig auflösliche, stark kaustische, in Kali leicht lösliche Körper.

Die oxydirenden Agentien verwandeln sie nicht in Aldehyde. Concentrirte Schwefelsäure löst sie leicht und bildet damit Aethersäuren,

Phenylschwefelsäure $C_6\,H_6\,S\,O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} S\,O_2 \\ C_6\,H_5 \\ H. \end{matrix} \right.$

Mit Schwefelsäure erhitzt, liefern sie weder einfachen Aether, noch Kohlenwasserstoff, wie die Alkohole der vorhergehenden Reihen. Salpetersäure verwandelt sie in Nitrosäuren, deren Salze beim Erhitzen explodiren:

Pikrin- oder Trinitrophensäure $C_6\,H_3\,(N\,O_2)_3\,O = O \left\{ \begin{matrix} C_6\,H_2\,(N\,O_2)_3 \\ H, \end{matrix} \right.$

Trinitro-Kresylsäure . . . $C_7\,H_5\,(N\,O_2)_3\,O = O \left\{ \begin{matrix} C_7\,H_4\,(N\,O_2)_3 \\ H. \end{matrix} \right.$

Mit den Säurechloriden liefern dieselben Alkohole zusammengesetzte Aether unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure.

$$O \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + Cl, C_7 H_5 O = O \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right. + Cl H;$$

Phenylhydrat. Chlorbenzoïl. Benzoësaures Phenyl.

$$O \left\{ \begin{matrix} C_6 H_2 (NO_2)_3 \\ H \end{matrix} \right. + Cl, C_7 H_5 O = O \left\{ \begin{matrix} C_6 H_2 (NO_2)_3 \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right. + Cl H.$$

Trinitrophensäure. Chlorbenzoïl. Benzoësaures Trinitrophenyl.

Das Thymianöl $C_{10} H_{14} O$ scheint auch zu den Alkoholen dieser homologen Reihe zu gehören.

ε. Man kann noch folgende Körper zu den Alkoholen rechnen:

Cinnaminalkohol, Styron oder Peruvin (Strecker) $C_9 H_{10} O = O \left\{ \begin{matrix} C_9 H_9 \\ H \end{matrix} \right.$

Anisinalkohol . . . . $C_8 H_{10} O = O \left\{ \begin{matrix} C_8 H_9 O \\ H. \end{matrix} \right.$

Sie verwandeln sich durch Oxydation in Aldehyde oder entsprechende Säuren.

Das Saligenin $C_7 H_8 O_2$ scheint Salicylalkohol zu sein (Limpricht).

ζ. An die Alkohole schliesst sich auch das *Glycerin* nach seiner Eigenschaft an, neutrale Fette zu bilden (§ 2502), welche den zusammengesetzten Aetherarten ähnlich sind. Allein das Glycerin lässt sich von zwei Atomen Wasser ableiten durch Substitution des Radicals $C_3 H_5 O$ für 1 Atom Wasserstoff:

Glycerin oder Glycerylhydrat $C_3 H_8 O_3 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 O \\ H \\ H \\ H. \end{matrix} \right.$

Man erhält diese Substanz bei Verseifung der Oele und festen Fette. Durch Behandlung mit Jodphosphor liefert sie Alkoholjodid und -Hydrür (Jodallyl) oder jodirtes Propylen $C_3 H_5 I$ und Allylhydrür oder Propylen ($C_3 H_6$). Mit Kalihydrat entwickelt sie bei gelinder Wärme Wasserstoff und bildet die Salze von zwei einbasigen Säuren (Ameisen- und Essigsäure) der homologen Reihe mit dem Radical $C_n H_{2n-1} O$. Sie verbindet sich mit den Sauerstoffsäuren zu den zusammengesetzten Aetherarten ähnlichen Verbindungen (*Glyceriden*); mit Chlorwasserstoffsäure liefert sie den chlorwasserstoffsauren Aetherarten ähnliche Verbindungen.

§ 2471. Die *einfachen Aether* stellen Wasser dar, dessen zwei Atome Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt sind. Sie sind für die eigentlichen Alkohole, was die wasserfreien Basen für die Hydrate. Man verdankt vorzugsweise den schönen Untersuchungen von Williamson und Chancel die genaue Kenntniss von den Beziehungen zwischen den Alkoholen und einfachen Aetherarten.

In den einfachen Aetherarten sind die beiden Atome Wasserstoff des Typus entweder durch dasselbe Radical, oder durch zwei verschiedene Radicale ersetzt.

α. Einfache homologe Aether mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$.

Aether, welche zweimal dasselbe Radical enthalten:

Methyloxyd oder Methyläther	$C_2 H_6 O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C\ H_3 \\ C\ H_3 \end{matrix} \right.$
Aethyloxyd oder gewöhnlicher Aether (2 Vol.)	$C_4 H_{10} O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_2\ H_5 \\ C_2\ H_5 \end{matrix} \right.$
Tetryloxyd oder Butyläther	$C_8 H_{18} O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_4\ H_9 \\ C_4\ H_9 \end{matrix} \right.$
Amyloxyd oder Amyläther	$C_{10} H_{22} O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_5\ H_{11} \\ C_5\ H_{11} \end{matrix} \right.$
Cetyloxyd oder Cetyläther	$C_{32} H_{66} O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_{16}\ H_{33} \\ C_{16}\ H_{33} \end{matrix} \right.$

Aether, welche zwei verschiedene Radicale enthalten.
(Gemischte Aether.)

Methyl-Aethyloxyd (2 Vol.)	$C_3 H_8 O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C\ H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix} \right.$
Methyl-Amyloxyd . . .	$C_6 H_{14} O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C\ H_3 \\ C_5 H_{11} \end{matrix} \right.$
Aethyl-Amyloxyd	$C_7 H_{16} O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_2\ H_5 \\ C_5\ H_{11} \end{matrix} \right.$

β. Einfache homologe Aether mit dem Radical $C_n H_{2n-7}$:

Toluenyloxyd	$C_{14} H_{14} O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_7\ H_7 \\ C_7\ H_7, \end{matrix} \right.$
Phenyloxyd .	$C_{12} H_{10} O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_6\ H_5 \\ C_6\ H_5. \end{matrix} \right.$

Die Aether der Reihe *α* und *β* entstehen durch Einwirkung der Jodwasserstoff- (chlorwasserstoff- oder bromwasserstoff-) sauren Aether auf die Kalialkohole.

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_5 \\ K \end{matrix} \right. + I, C_2 H_5 = O \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_5 \\ C_2\ H_5 \end{matrix} \right. + I K;$$

Aethylsaures Kali. Jodäthyl. Aethyloxyd.

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_5 \\ K \end{matrix} \right. + I,\ C_5\ H_{11} = O \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_5 \\ C_5\ H_{11} \end{matrix} \right. + I\ K.$$

Aethylsaures Kali. — Jodamyl. — Aethylamyloxyd.

Man erhält auch dieselben einfachen Aether durch Destillation von einem oder zwei Alkoholen mit Schwefelsäure.

Die einfachen Aether sind gasförmig (Methyloxyd), flüssig oder fest (Cetyloxyd), haben keine Einwirkung auf Pflanzenfarben und sind grösstentheils ohne Zersetzung flüchtig. Ihre Flüchtigkeit ist grösser als die ihrer Alkohole. Sie verhalten sich zu Schwefelsäure und Säurehydraten wie die entsprechenden Alkohole: so liefert das Aethyloxyd mit Schwefelsäure schwefelsaures Aethyloxyd (Schwefelweinsäure), Chloräthyl (Salzäther) mit Chlorwasserstoffsäure. Phosphorsupersulfid verwandelt sie in Schwefelwasserstoffäther (§ 2507).

Man kennt auch einfache gemischte Aether mit Alkohol- und metallbasischem Radical:

Methylnatriumoxyd oder äthylsaures Natron . . . $C\ H_3\ Na\ O = O \left\{ \begin{matrix} C\ H_3 \\ Na \end{matrix} \right.$

Aethylkaliumoxyd, Kalialkohol oder äthylsaures Kali . $C_2\ H_5\ K\ O = O \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_5 \\ K \end{matrix} \right.$

Aethylzinkoxyd oder äthylsaures Zink . . . . . $C_2\ H_5\ Zn\ O = O \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_5 \\ Zn \end{matrix} \right.$

Amylkaliumoxyd oder amylsaures Kali . . . . . $C_5\ H_{11}\ K\ O = O \left\{ \begin{matrix} C_5\ H_{11} \\ K \end{matrix} \right.$

Diese Verbindungen stellen gewissermassen die Metallsalze der Alkohole dar. Die Verbindungen mit dem Radical K oder Na erhält man mit den entsprechenden Alkoholen und Kalium oder Natrium; die mit dem Radical Zn entstehen durch Oxydation der Metalle der gemischten Alkoholmetalle (Zinkmethylür u. s. w.).

Es sind feste Körper, bisweilen krystallisirbar (die mit dem Radical K oder Na), nicht flüchtig und werden von Wasser zersetzt in anorganische Base und Alkohol,

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_5 \\ K \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_5 \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} H \\ K \end{matrix} \right.$$

Kaliumalkohol. — Alkohol. — Kali.

Mit Chlor-, Brom- oder Jodalkohol behandelt, liefern sie die einfachen Aether der oben angeführten Reihen.

γ. An die einfachen Aether schliesst sich auch das Glyceryloxyd von Berthelot und Luca an:

Glyceryloxyd $C_6H_{10}O_3 = O\left\{\begin{matrix}C_3H_5O\\C_3H_5O.\end{matrix}\right.$

§ 2472. *Aldehyde* (primäre Aldehyde). — Sie stellen Wasser dar, worin ein Atom Wasserstoff durch ein positives Radical ersetzt ist, welches sie unter Bindung eines Atoms ihres Sauerstoffs, in Säuren umwandelt. (Die Aldehyde stellen auch Säurenhydrüre dar, § 2583.) Zwischen einem Aldehyd und einer organischen Säure ist derselbe Unterschied wie in der anorganischen Chemie z. B. zwischen schwefliger und Schwefelsäure.

α. Homologe Aldehyde mit dem Radical C_nH_{2n-1}, entsprechend den Alkoholen mit dem Radical C_nH_{2n+1} und den einbasigen Säuren mit dem Radical $C_nH_{2n-1}O$:

Essigsäurealdehyd, Acetigsäurehydrat oder Acetylhydrür $C_2H_4O = O\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.$

Propionsäurehydrat, Propionigsäurehydrat oder Propionylhydrür . . . . $C_3H_6O = O\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right.$

Buttersäurealdehyd, Butyrigsäurehydrat oder Butyrylhydrür . . . . $C_4H_8O = O\left\{\begin{matrix}C_4H_7\\H\end{matrix}\right.$

Valeriansäurealdehyd, Valerianigsäurehydrat oder Valerylhydrür . . . . $C_5H_{10}O = O\left\{\begin{matrix}C_5H_9\\H,\end{matrix}\right.$

Oenanthylsäurealdehyd, Oenanthyligsäurehydrat oder Oenanthylhydrür . . . . $C_7H_{14}O = O\left\{\begin{matrix}C_7H_{13}\\H\end{matrix}\right.$

Caprinsäurealdehyd, Rutinigsäurehydrat oder Rutylhydrür . . . . $C_{10}H_{20}O = O\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\H\end{matrix}\right.$

Palmitinsäurealdehyd, Palmitinigsäurehydrat oder Palmitylhydrür . . . . $C_{16}H_{32}O = O\left\{\begin{matrix}C_{16}H_{31}\\H\end{matrix}\right.$

Diese Aldehyde entstehen durch Einwirkung der oxydirenden Körper auf die Alkohole mit dem Radical C_nH_{2n+1}, sowie auf die Albuminsubstanzen. Das Oenanthylsäurealdehyd erhält man bei der trocknen Destillation des Ricinusöls; das Caprinsäure- oder Rutinsäurealdehyd bildet zum grössern Theil das Rautenöl.

Die Aldehyde sind flüssige oder feste Körper, welche durch Oxydation leicht in einbasige Säuren übergehen,

$$2\,O\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right. + O_2 = 2\,O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right.$$

Essigsäurealdehyd. Essigsäure.

Sie reduciren in der Wärme das ammoniakalische Silbernitrat unter Abscheidung metallischen Silbers. Mit weingeistiger Kalilösung

behandelt liefern sie dieselben Säuren wie durch Oxydation und zugleich harzige Substanzen, die noch nicht untersucht sind.

Mehrere Aldehyde (das Essig-, Oenanthyl- und Rutinsäurealdehyd) erscheinen in zwei oder drei isomeren oder polymeren Abänderungen. Bei der trocknen Destillation der Kalk- oder Barytsalze mehrerer fetten Säuren erhält man ähnliche Isomere (Butyral aus dem buttersauren Kalk, Valeral aus baldriansaurem Kalk).

Die Aldehyde entwickeln Wasserstoff in Berührung mit Kalium und scheinen salzähnliche Verbindungen zu bilden:

Acetigsaures Kali oder Kalialdehyd $C_2H_3KO = O \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ K. \end{matrix} \right.$

Sie absorbiren Ammoniak und bilden damit häufig krystallisirbare Verbindungen:

Acetigsaures oder Aldehydammoniak $C_2H_4O, NH_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ NH_4. \end{matrix} \right.$

Mit Schwefelwasserstoff behandelt liefern die aldehydsauren Ammoniaksalze Schwefelalkalien:

$$3C_2H_3(NH_4)O + 2H_2S = C_6H_{13}NS_2 + 2NH_3 + 3H_2O.$$

Acetigsaures Ammonium. — Thialdin.

Mit Cyanwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure erhitzt liefern die Aldehyde auch Alkalien (Alanin, Leucin):

$$C_2H_4O + CNH + H_2O = C_3H_7NO_2$$

Essigaldehyd. — Cyanwasserstoffsäure. — Alanin.

und diese letzteren Alkalien verwandeln sich durch salpetrige Säure in zweibasige Säuren (Milchsäure, Leucinsäure):

$$2C_3H_7NO_2 + N_2O_3 = C_6H_{12}O_6 + 2N_2 + H_2O.$$

Alanin. — Milchsäure.

Mit den zweifach schwefligsauren Alkalien bilden die Aldehyde dieser Reihe krystallisirbare Verbindungen.

Schwefligsaures Acetosum-Ammonium $C_2H_3(NH_4)O, SO_2 = O_2 \left\{ \begin{matrix} SO \\ C_2H_3 \\ NH_4 \end{matrix} \right.$

Schwefligsaures Acetosum-Natrium . . $C_2H_3NaO, SO_2 = O_2 \left\{ \begin{matrix} SO \\ C_2H_3 \\ Na \end{matrix} \right.$

β. Homologe Aldehyde mit dem Radical C_nH_{2n-3}, entsprechend den Alkoholen mit dem Radical C_nH_{2n-1} und den einbasigen Säuren mit dem Radical $C_nH_{2n-3}O$. Man kennt nur ein einziges Aldehyd dieser Reihe:

Acroleïn oder Acrylaldehyd $C_3 H_4 O = O \left\{ \begin{matrix} C_3 H_3 \\ H. \end{matrix} \right.$

Es ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, welche durch Oxydation des entsprechenden Alkohols entsteht. Es bildet sich auch durch Einwirkung der Phosphorsäure auf Glycerin und durch trockne Destillation der Glyceride überhaupt. Es reducirt ammoniakalisches Silbernitrat, verwandelt sich in Acrylsäure $C_3 H_4 O_2$ durch die oxydirenden Agentien und zeigt übrigens die grösste Analogie mit dem Essigsäurealdehyd.

γ. Homologe Aldehyde mit dem Radical $C_n H_{2n-9}$, entsprechend den Alkoholen mit dem Radical $C_n H_{2n-7}$ und den einbasigen Säuren mit dem Radical $C_n H_{2n-9} O$:

Benzoësäurealdehyd, Bittermandelöl oder Benzoïlhydrür $C_7 H_6 O = O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 \\ H, \end{matrix} \right.$

Cuminalaldehyd, Cuminal- oder Cumylhydrür . . . $C_{10} H_{12} O = O \left\{ \begin{matrix} C_{10} H_{11} \\ H \end{matrix} \right.$ etc.

Diese Aldehyde werden durch Oxydation der Alkohole mit dem Radical $C_n H_{2n-7}$ dargestellt. Das Benzoësäurealdehyd entsteht auch durch Einwirkung der oxydirenden Körper auf die Albuminsubstanzen und durch Gährung des Amygdalin; das Cuminaldehyd findet sich im Kümmelöl.

Sie bilden ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeiten, welche sich zum Sauerstoff wie die Aldehyde der Reihe *α* verhalten. Die geistige Kalilösung verwandelt es in Alkohol und ein Salz der entsprechenden einbasigen Säure:

$$2 C_7 H_6 O + K H O = C_7 H_8 O + C_7 H_5 K O_2$$

Benzoësäure-aldehyd. — Benzoësäure-alkohol. — Benzoësaures Kali.

Unter gewissen Umständen verwandelt sich das Benzoësäurealdehyd auch in Berührung mit Alkoholkali in eine polymere Verbindung $C_{14} H_{12} O_2 = 2 C_7 H_6 O$, Benzoïn.

Mit Ammoniak behandelt liefern die Aldehyde dieser Reihe eigenthümliche Amide (Hydramide, § 2549),

$$3 O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right. = 3 O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_7 H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix} \right.$$

3 Atome Bittermandelöl. — 2 Atome Ammoniak. — 3 Atome Wasser. — Hydrobenzamid.

Mit Schwefelwasserstoff liefern diese Aldehydamide Schwefelamide (§ 2509).

Wenn man Benzoësäurealdehyd mit Cyanwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure abdampft, so erhält man Formobenzoïlsäure:

$$2\,C_7\,H_6\,O + 2\,C\,N\,H + 4\,H_2\,O = 2\,N\,H_3 + C_{16}\,H_{16}\,O_6$$

Bitterman-delöl.	Cyanwasser-stoffsäure.			Formobenzoïlsäure.

(Die Formobenzoïlsäure ist für das Benzoësäurealdehyd, was die Milchsäure für das Essigsäurealdehyd.)

Die Aldehyde dieser Reihe verbinden sich mit den zweifach schwefligsauren Alkalien wie die Aldehyde der Reihe *α*:

Schwefligsaures Benzosum-Ammonium $C_7\,H_5\,(N\,H_4)\,O,\,S\,O_2 = O_2 \left\{ \begin{matrix} S\,O \\ C_7\,H_5 \\ N\,H_4 \end{matrix} \right.$

δ. Verschiedene Aldehyde:

Salicylsäurealdehyd, Salicyligsäurehydrat oder Salicylhydrür . . . . $C_7\,H_6\,O_2 = O \left\{ \begin{matrix} C_7\,H_5\,O \\ H \end{matrix} \right.$

Anissäurealdehyd, Anisigsäurehydrat oder Anisylhydrür $C_8\,H_8\,O_2 = O \left\{ \begin{matrix} C_8\,H_7\,O \\ H \end{matrix} \right.$

Zimmtsäurealdehyd, Zimmetigsäurehydrat oder Cinnamylhydrür . . . . $C_9\,H_8\,O = O \left\{ \begin{matrix} C_9\,H_7 \\ H \end{matrix} \right.$

Das Salicylsäure- und Anissäurealdehyd entstehen durch Oxydation des Saligenin und des Anisöls. Das Zimmtsäurealdehyd findet sich im Canellöl; es entsteht nach Chiozza durch Einwirkung von Essigsäurealdehyd auf Benzoësäurealdehyd unter Einwirkung von Chlorwasserstoffgas:

$$C_2\,H_4\,O + C_7\,H_6\,O = C_9\,H_8\,O$$

Essigsäure-aldehyd.	Benzoë-säurealde-hyd.	Zimmet-säurealde-hyd.

Es sind ohne Zersetzung verflüchtigbare Flüssigkeiten, welche sich zu oxydirenden Substanzen, Ammoniak und zweifach schwefligsauren Alkalien wie die Aldehyde der Reihe *γ* verhalten.

Das Salicylsäurealdehyd liefert Metallsalze.

Man kann noch zu den Aldehydsalzen rechnen: Das Camilleöl $C_5\,H_8\,O$, welches durch Oxydation in Angelicasäure übergeht und das Furfurol $C_5\,H_4\,O_2$, aus dem man noch keine Säure erhielt, das sich aber zu Ammoniak wie die Aldehyde *γ* verhält; diese beiden Körper verbinden sich nicht mit den zweifach schwefligsauren Salzen.

§ 2473. Die gepaarten Aldehyde stellen Aldehyde dar, deren

Radicale gepaart sind, d. h. statt eines oder mehrerer Atome Wasserstoff Chlor, Brom oder die Elemente der Untersalpetersäure enthalten.

Die *chlorgepaarten Aldehyde* entstehen durch Einwirkung des Chlors auf gewisse Aldehyde. So giebt Salicylsäurealdehyd (Salicylhydrür) mit Chlor:

Chlorsalicylsäurealdehyd oder Chlorsalicylhydrür $C_7\,H_5\,Cl\,O_2 = O \left\{ \begin{matrix} C_7\,H_4\,(Cl)\,O \\ H \end{matrix} \right.$

Diese Verbindung verhält sich zum Ammoniak wie Salicylsäurehydrat und liefert, wie dieses, Metallsalze.

Die *bromgepaarten Aldehyde* entstehen durch Einwirkung des Broms auf die Aldehyde (z. B. das Bromsalicylsäure-Aldehyd oder Bromsalicylhydrür $C_7\,H_5\,Br\,O_2$).

Die *nitrogepaarten* Aldehyde entstehen durch die Wirkung der Salpetersäure auf die Aldehyde. So erhält man das Nitrobenzoësäurealdehyd oder das Nitrobenzoïlhydrür aus dem Bittermandelöl (Bertagnini):

Nitrobenzoësäurealdehyd oder Nitrobenzoïlhydrür $C_7\,H_5\,N\,O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_7\,H_4\,(N\,O_2) \\ H \end{matrix} \right.$

Diese Verbindung verwandelt sich durch Kalihydrat in nitrobenzoësaures Kali und durch Ammoniak in Nitrohydrobenzamid:

$$3\,O \left\{ \begin{matrix} C_7\,H_4\,(N\,O_2) \\ H \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right. = 3\,O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_7\,H_4\,[N\,O_2])_3 \\ H_4 \end{matrix} \right.$$

3 Atome Nitrobenzoësäurealdehyd. 2 Atome Ammoniak. Nitrohydrobenzamid.

§ 2474. Die *Acetone* sind gleichfalls als gepaarte Aldehyde zu betrachten: sie enthalten ein Radical Aldehyd, dessen eines Atom Wasserstoff durch ein Atom Alkohol ersetzt ist. Chancel hat zuerst diese Beziehungen ausgesprochen, indem er sagte, die Acetone seien die Aether der Aldehyde.

α. Homologe Acetone, entsprechend den Aldehyden in dem Radical $C_2\,H_{2n-1}$, wovon ein Atom Wasserstoff durch ein Alkoholradical $C_n\,H_{2n+1}$ ersetzt ist:

Aceton (Essigsäure) . $C_3\,H_6\,O = O \left\{ \begin{matrix} C_3\,H_5 \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_2\,(C\,H_3) \\ H \end{matrix} \right.$

Propion . . . . . $C_5\,H_{10}\,O = O \left\{ \begin{matrix} C_5\,H_9 \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_3\,H_4\,(C_2\,H_5) \\ H \end{matrix} \right.$

Butyron . . . . . $C_7\,H_{14}\,O = O \left\{ \begin{matrix} C_7\,H_{13} \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_4\,H_6\,(C_3\,H_7) \\ H \end{matrix} \right.$

Valeron . . . . . $C_9 H_{18} O = O \left\{ \begin{matrix} C_9 H_{17} \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_4 H_8 (C_4 H_9) \\ H \end{matrix} \right.$

Caprylon . . . . $C_{16} H_{30} O = O \left\{ \begin{matrix} C_{15} H_{29} \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_8 H_{14} (C_7 H_{15}) \\ H \end{matrix} \right.$

u. s. w.

Diese Acetone sind Isomere der Aldehyde mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$. (Es ist möglich, dass das Butyral und Valeral gleichfalls Acetone sind.) Sie entstehen durch die trockne Destillation der Kalk- und Barytsalze der einbasigen Fettsäuren mit dem Radical $C_n H_{2n-1} O$. So liefert der essigsaure Kalk Essigsäureaceton, der buttersaure Kalk Butyron oder Buttersäureaceton etc. Die trockene Destillation des Zuckers, der Citronsäure und Weinsäure liefert gleichfalls Essigsäureaceton.

Um diese Bildung der Acetone zu begreifen, muss man sich erinnern, dass das Radical der angeführten Fettsäuren die Elemente des Radicals Carbonyl und eines Alkoholradicals $C_n H_{2n+1}$ enthält; das Radical Acetyl $C_2 H_3 O$ z. B. enthält $CO + CH_3$; nun wirken 2 Atome essigsaurer Kalk unter dem Einfluss der Wärme auf einander ein, man hat:

$$O \left\{ \begin{matrix} CO(CH_3) \\ Ca \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ Ca \end{matrix} \right. = O_2 \left\{ \begin{matrix} CO \\ Ca_2 \end{matrix} \right. + \underbrace{CH_3, C_2 H_3 O}_{= O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 (CH_3) \\ H \end{matrix} \right.}$$

Essigsaurer Kalk. Essigsaurer Kalk. Aceton.

Was hinreichend beweist, dass die Bildung der Acetone auf Kosten der 2 Atome des Kalksalzes stattfindet, so dass das Säureradical des einen von ihnen die Elemente des Radicals Carbonyl CO verliert, ist, dass man nach den Versuchen von Williamson Acetone erhalten kann, wenn man äquivalente Quantitäten zweier homologer Kalksalze destillirt. So liefert die trockene Destillation eines innigen Gemenges von essigsaurem und baldriansaurem Kalk den Körper $C_6 H_{12} O$:

$$O \left\{ \begin{matrix} CO(CH_3) \\ Ca \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C_5 H_9 O \\ Ca \end{matrix} \right. = O_2 \left\{ \begin{matrix} CO \\ Ca_2 \end{matrix} \right. + \underbrace{CH_3, C_5 H_9 O}_{= O \left\{ \begin{matrix} C_5 H_9 (CH_3) \\ H \end{matrix} \right.}$$

Essigsaurer Kalk. Baldriansaurer Kalk. Kohlensaurer Kalk.

Die Acetone sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest und ohne Zersetzung flüchtig.

Unter dem Einfluss oxydirender Agentien liefern sie im Allge-

meinen die Producte der Oxydation des entsprechenden Aldehyds und Alkohols. (Das Essigsäureaceton erzeugt mit Chromsäure Essigsäure und Ameisensäure.)

Die Geschichte der Acetone ist noch sehr wenig bekannt, man besitzt nur einige Kenntnisse über das Essigsäureaceton, welche man grösstentheils den Untersuchungen von Kane verdankt.

Dieses Aceton entwickelt in Berührung mit Kalium Wasserstoff, indem es vielleicht die Verbindung liefert:

Kali-Aceton . $C_3 H_5 K O = O \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 \\ K \end{matrix} \right.$

Phosphorsuperchlorid verhält sich zu Essigsäureaceton wie zu den Alkoholen und Säuren unter Bildung der entsprechenden Chlorverbindung:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + Cl_3, P Cl_2 = \frac{Cl, C_3 H_5}{Cl, H} + Cl_3, P O$$

Aceton. Phosphorsuperchlorid. Chlormesityl und Chlorwasserstoffsäure. Phosphoroxychlorür.

Chloraceton liefert mit Kali eine Verbindung, welche für das Aceton ist, was der Alkohol für den einfachen Aether:

$$C_6 H_{10} O = O \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 \\ C_3 H_5 \end{matrix} \right.$$

Mesityloxyd.

Das Butyron verhält sich zu Phosphorsuperchlorid auf dieselbe Weise. Mit Jod und Phosphor liefert das Essigsäureaceton die entsprechende Jodverbindung (Jodmesityl). Zu concentrirter Schwefelsäure verhält es sich wie die Alkohole, indem es die Elemente des Wassers verliert und einen oder mehrere Kohlenwasserstoffe bildet.

Diesen Thatsachen zufolge lässt sich annehmen, dass man mit dem Essigsäureaceton und seinen Homologen gleichfalls eine benzoësaure, baldriansaure und andere den zusammengesetzten Aetherarten analoge Verbindung erhalten wird.

Mit dem Ammoniak liefert das Aceton eine Basis, das Acetonin (Städeler):

$$3 O \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right. = 3 O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_3 H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix} \right.$$

Aceton. 2 Volume Ammoniak. Acetonin.

Fügen wir hinzu, dass nach den Versuchen von Limpricht die unteren Acetone[1]) der Reihe α sich wie die Aldehyde mit den zweifach schwefligsauren Alkalien verbinden.

Schwefligsaures kaliummesityl $C_3 H_5 K S O_3 = S O_2, O \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 \\ K \end{matrix} \right.$

$= O_2 \left\{ \begin{matrix} S O \\ C_3 H_5 \\ K \end{matrix} \right.$

β. Homologe Acetone, entsprechend den Aldehyden mit dem Radical $C_n H_{2n-9}$ und den Alkoholen mit dem Radical $C_n H_{2n-7}$.

Benzophenon $C_{13} H_{10} O = O \left\{ \begin{matrix} C_{13} H_9 \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_4 (C_6 H_5) \\ H \end{matrix} \right.$

$= C_7 H_5 O, C_6 H_5$.

Man kennt in dieser homologen Reihe nur das Benzophenon, eine krystallisirte Substanz, flüchtig und unlöslich in Wasser, welche Chancel bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kalks erhielt. Mit Kalihydrat erhitzt, verwandelt es sich in benzoësaures Kali unter Abscheidung von Benzin (Phenylhydrür).

$$C_7 H_5 O, C_6 H_5 + O \left\{ \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ K \end{matrix} \right. + H, C_6 H_5$$

Benzophenon. Benzoësaures Kali. Benzin.

(Diese Reaction zeigt sehr gut die Rolle des Benzophenon als Phenylbenzoïlür, § 1510.) Nach einigen von mir selbst gemachten Beobachtungen liefert das Benzophenon ein Bichlorid, und dieses verwandelt sich durch Kalialkohol in ein Sulfid:

Bichlorid, aus Benzophenon und Phosphorsuperchlorid $C_{13} H_{10} Cl_2 = Cl \left\{ \begin{matrix} C_{13} H_5 \\ H \end{matrix} \right.$

Sulfid (Thionessal?) aus dem vorhergehenden Bichlorid und Schwefelkalium . . . . $C_{26} H_{18} S = S \left\{ \begin{matrix} C_{13} H_9 \\ C_{13} H_9 \end{matrix} \right.$

§ 2475. An die normalen Acetone reihen sich auch einige gepaarte an.

Die *chlorgepaarten Acetone* erhält man durch Chlor und die Acetone α und vielleicht auch β.

Die *nitrogepaarten Acetone* entstehen durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Acetone β. Das Nitrobenzophenon (Chancel's

---

1) Das Essigsäureaceton ist dem Acrylalkohol isomer und da Alkohole auch die Rolle der Hydrate spielen, begreift man die Existenz einer den nicht identischen isomeren Zusammensetzungen parallelen Reihe. Das Jodmesityl (Kane) hat z. B. dieselbe Zusammensetzung wie das Jodallyl (Jodpropylen von Berthelot).

Binitrobenzophenon, § 1511) ist eine Verbindung dieser Art und entspricht dem Nitrobenzoëaldehyd:

$$\text{Nitrobenzophenon}\quad C_{13}H_8N_2O_5 = O\left\{\begin{matrix}C_{13}H_7(NO_2)_2\\ H\end{matrix}\right.$$

$$= O\left\{\begin{matrix}C_7H_3(NO_2)(C_6H_4, NO_2)\\ H\end{matrix}\right.$$

$$C_7H_4(NO_2)O, C_6H_4(NO_2).$$

Schwefelwasserstoffammonium verwandelt diese Verbindung in Diphenylharnstoff, indem $(NO_2)_2$ des gepaarten Radicals durch $(NH_2)_2$ ersetzt wird.

§ 2476. Man besitzt nur sehr unvollständige Kenntnisse von den Acetonen der zweibasigen Säuren. Nach meinen Beobachtungen liefert die Camphersäure bei der Destillation ihres Kalksalzes ein Oel (Phoron, § 1836), welches die Zusammensetzung eines Acetons hat:

$$O_2\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_2\\ Ca_2\end{matrix}\right. = O_2\left\{\begin{matrix}CO\\ Ca_2\end{matrix}\right. + C_9H_{14}O$$

Camphersaurer Kalk. Phoron.

Dieses Camphersäureaceton liefert mit Phosphorsuperchlorid ein Chlorid[1]; wasserfreie Phosphorsäure entzieht ihm die Elemente des Wassers und verwandelt es in einen Kohlenwasserstoff C_9H_{12} (Cumen oder das ihm isomere Mesitylen). In dieser Hinsicht verhält es sich also wie Essigsäureaceton.

Die trockne Destillation des korksauren Kalks lieferte Boussingault eine Substanz (Suberylhydrür, § 1147), welche ein Gemenge von Kohlenwasserstoff und Korksäureaceton $C_7H_{12}O$ zu sein scheint.

§ 2477. *Secundäre Aldehyde.* — Den primären Aldehyden, welche eben beschrieben wurden, entsprechen offenbar Verbindungen, welche für die primären Aldehyde das sind, was die einfachen Aetherarten für ihre entsprechenden Alkohole. Man kennt zwar für jetzt noch keinen Körper dieser Abtheilung; allein es wird ohne Zweifel nicht lange dauern, dass man deren entdecken wird.

Negative Oxyde.

§ 2478. Die *Säuren* stellen Wasser dar, dessen Wasserstoff durch ein einfaches oder zusammengesetztes negatives Radical ersetzt ist.

---

1) Nicht publicirte Beobachtungen.

Wenn diese Substitution sich auf sämmtlichen Wasserstoff des Typus erstreckt, so heissen die Säuren *wasserfrei* (§ 2492); *Hydrate* oder eigentliche Säuren heissen sie dagegen, wenn nur ein Theil vom Wasserstoff des Typus durch das negative Radical ersetzt ist.

Die Hydrate der Säuren [1]) erleiden eine doppelte Zersetzung mit den Metallbasen, indem sie gegen das Radical derselben den verfügbaren Wasserstoff austauschen, den sie enthalten; das Product dieses Tausches ist ein Sauerstoffsalz (§ 2493); unter gewissen Umständen erleiden sie eine doppelte Zersetzung mit den Alkoholen unter Erzeugung von zusammengesetzten Aetherarten (§ 2496). *Basischer Wasserstoff* heisst derjenige, welcher sich so gegen das Radical der Basen und Alkohole austauschen lässt.

Die Säurehydrate zerfallen in *einatomige-*, *zwei-* und *dreiatomige* etc., je nachdem ihr Atom von einem, zwei oder drei Atomen Wasser abzuleiten ist.

Die *Basicität* einer Säure ist die Zahl der Atome basischen Wasserstoffes, welche er in seinem Atom enthält; daher die Eintheilung der Säuren in *ein-*, *zwei-* und *dreibasige*, je nachdem die Zahl der Atome basischen Wasserstoffes dabei gleich 1, 2 oder 3 ist. Diese Eintheilung entspricht der Ableitung der Säuren vom Typus Wasser; und sehr oft [2]) ist eine einbasige Säure auch einatomig, sowie eine zweibasige Säure zweiatomig und eine dreibasige Säure dreiatomig.

Im ersten Augenblick, wenn man die Sache blos bezüglich der Aequivalente ins Auge fasst, erscheint diese Unterscheidung der Säuren nach ihrer Basicität wenig begründet: da man z. B. mit Essigsäure ebensogut zwei Kalisalze erhält als mit Schwefelsäure, so ist nicht einzusehen, warum die eine dieser Säuren als einbasig zu betrachten wäre, während man die andere für zweibasig ansieht. In

1) Jedesmal, wenn in diesem Buch die Rede von einer Säure ist ohne weitere Bezeichnung, so handelt es sich um ein Hydrat. Die wasserfreien Säuren sind alle mit dem Namen Anhydride bezeichnet.

2) Eine einatomige Säure kann nur einbasig sein; aber eine einbasige muss nicht gerade einatomig sein. Die Schwefelweinsäure z. B. ist ein- und zweiatomig:

$$O_7 \left\{ \begin{array}{l} S\,O_2 \\ C_2\,H_5 \\ H. \end{array} \right.$$

Die Schwefelweinsäure stellt allerdings einen sauren zusammengesetzten Aether dar, welcher zweiatomig und zweibasig ist.

der That sättigt $C_4H_8O_4 = [C_4H_6O_3, H_2O]$ Essigsäure und $SH_2O_4 = [SO_3, H_2O]$ Schwefelsäure dieselbe Menge Kali K_2O, um ein Neutralsalz zu bilden und die Hälfte dieser Quantität, um ein saures Salz zu bilden; $C_4H_8O_4$ und SH_2O_4 sind demnach äquivalente Mengen und demnach halbire ich die Formel der Essigsäure $= C_2H_4O_2$, um dieselbe von einem Atom Wasser abzuleiten, während ich die Schwefelsäure von zwei Atomen Wasser ableite:

$$1 \text{ Atom Essigsäure} \quad . \quad . \quad C_2H_4O_2 = O \left\{ \begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix} \right.$$

$$1 \text{ Atom Schwefelsäure} \quad . \quad SH_2O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} SO_2 \\ H_2. \end{matrix} \right.$$

Die Basicität der Säuren lässt sich nicht nach Aequivalenten, sondern nach Atomen bestimmen: ich schreibe die Essigsäure mit der Hälfte der Formel, welche das Aequivalent der Schwefelsäure ausdrückt, indem ich mich auf Gründe stütze, ähnlich denen, welche mich bestimmen, Silberoxyd Ag_2O und Thonerde Al_4O_3 zu schreiben, obgleich diese Formel der Thonerde das dreifache Aequivalent des Silberoxyds Ag_2O ist. Diese Gründe für die Säuren sind: wenn man *bei gleichem Volum* die Zusammensetzung gewisser flüchtiger Verbindungen untersucht, welche den Säuren entsprechen, indem man die ähnlichen Glieder, z. B. die Säurechloride oder die neutralen zusammengesetzten Aetherarten vergleicht, so bestätigt man vollkommen regelmässige Differenzen, die stets mit den chemischen Eigenschaften der entsprechenden Säuren im Zusammenhange stehen, so:

Gleiche Volume (2 Vol.)	Acetylchlorid, welches enthält Cl, C_2H_3O Sulfurylchlorid, welches enthält Cl_2SO_2;
Gleiche Volume (2 Vol.)	essigsaures Methyl, enthaltend $O \left\{ \begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3, \end{matrix} \right.$ schwefelsaures Methyl, enthaltend $O_2 \left\{ \begin{matrix} SO_2 \\ (CH_3)_2 \end{matrix} \right.$

Bei gleichem Volum enthält demnach das Acetylchlorid das Radical Chlor einmal, das Sulfurylchlorid zweimal. An diese Verschiedenheiten der Zusammensetzung bei den Chloriden und neutralen Aetherarten reihen sich noch solche der Eigenschaften: so liefert die Essigsäure nur einen zusammengesetzten Aether, die Schwefelsäure dagegen zwei, einen neutralen und einen sauren; die Essigsäure bildet nur ein Amid, die Schwefelsäure mehrere u. s. w. Ueberhaupt, wenn man untersucht, welche die kleinst möglichen Mengen des Radicals Acetyl und Sulfuryl sind, welche in chemische Processe eingehen, so findet man, dass diese Radicale C_2H_3O, äquivalent H, und

SO_2, äquivalent H_2 sind, was naturgemäss dahin führt, das Atom Essigsäure als einatomig und das Atom Schwefelsäure als zweiatomig anzunehmen.

Es giebt einen andern, sehr einleuchtenden Beweis für die Existenz der vielatomigen und vielbasigen Säuren. Einige Mineralsäuren, wie die Salpetersäure und Schwefelsäure haben die Eigenschaft, durch doppelte Zersetzung auf die organischen Substanzen zu wirken, so dass sie Verbindungen mit gepaarten Radicalen bilden (§ 2484). Wenn man die Basicität dieser Producte betrachtet, so findet man sie der Basicität der beiden Körper, welche sie erzeugen, völlig untergeordnet: bald sauer, bald ohne diese Eigenschaft, richten sich die gepaarten Producte darin genau nach der Basicität der Säuren, mit denen man sie erhält; man würde die so regelmässigen Beziehungen nicht begreifen, gäbe es nicht, wie ich annehme, Säuren, welche von einem, zwei oder drei Atomen Wasser abstammen und in ihrem Atom ein, zwei oder drei Atome basischen Wasserstoff enthalten.

Folgende Thatsachen werden diese Verhältnisse erklären. Es folgen die äquivalenten Mengen mehrerer Säuren, d. h. die Mengen, welche gleiche Gewichte Kali oder einer Basis sättigen, um ein Neutralsalz zu bilden:

Säuren.		Neutrale Kalisalze.	
$C_{14}H_{12}O_4$	Benzoesäure .	$C_{14}H_{10}K_2O_4$ . .	— $C_{14}H_{10}O_3$, K_2O
$N_2H_2O_6$	Salpetersäure .	$N_2K_2O_6$ . . .	— N_2O_5, K_2O
$C_{14}H_{10}(N_2O_4)O_4$	Nitrobenzoësäure	$C_{14}H_8K_2(N_2O_4)O_4$	— $C_{14}H_8(N_2O_4)O_3$, K_2O
SH_2O_4	Schwefelsäure .	SK_2O_4	— SO_3, K_2O
$C_7H_6SO_5$	Sulfobenzoësäure	$C_7H_4K_2(SO_2)O_3$	— $C_7H_4(SO_2)O_2$, K_2O

Wenn meiner Ansicht nach die äquivalenten Formeln $C_{14}H_{12}O_4$, $N_2H_2O_6$ und $C_{14}H_{10}(N_2O_4)O_4$ die Atome der Benzoësäure, Salpetersäure und Nitrobenzoësäure, so stellen die Formeln SH_2O_4 und $C_7H_6SO_5$, den vorhergehenden vollkommen äquivalent, nur ein halbes Atom Schwefelsäure und Sulfobenzoësäure dar; d. h. man muss beide letzteren Formeln verdoppeln, damit sie gleichfalls die Atome ihrer entsprechenden Säuren ausdrücken, oder, was dasselbe ist, man muss die Formeln der Benzoësäure, Salpetersäure und Nitrobenzoësäure halbiren, wenn die der Schwefelsäure und Sulfobenzoësäure wie in der Tafel geschrieben werden.

Wir werden sehen, wie sich die Salpetersäure und Schwefel-

säure zur Benzoësäure verhalten, um Nitrobenzoësäure und Sulfobenzoësäure zu bilden.

Wenn man Salpetersäure auf Benzoësäure wirken lässt, so findet man stets, dass $N_2 H_2 O_6$ auf sein Aequivalent $C_{14} H_{12} O_4$ wirkt, oder was auf dasselbe herauskommt, wenn man die Formeln halbirt, dass $N H O_3$ auf $C_7 H_6 O_2$ wirkt nach folgender Gleichung:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} N O_2 \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_4 (N O_2) O \\ H \end{matrix} \right.$$

1 Atom Benzoësäure. 1 Atom Salpetersäure. 1 Atom Wasser. 1 Atom Nitrobenzoësäure.

Das heisst: Es entsteht bei diesem Process 1 Atom (1 Aequivalent) Nitrobenzoësäure, während ein Atom Wasser durch die doppelte Zersetzung eines Atoms (1 Aequivalents) Salpetersäure entsteht. Die Erfahrung zeigt ferner, dass die Salpetersäure nach ihrer Umwandlung in Nitrobenzoësäure dieselbe Menge Basis sättigt, als vor dieser Umwandlung. Dies wird sehr einleuchtend, wenn man die Benzoësäure, Salpetersäure und Nitrobenzoësäure von einem Atom Wasser ableitet; man sieht hienach, dass *die Basicität der gepaarten Säure gleich ist der Summe der Basicitäten der zwei sie erzeugenden Körper minus eins* [1]).

Basicität eines Atoms Benzoësäure . . = 1
Basicität eines Atoms Salpetersäure . . = 1
Basicität eines Atoms Nitrobenzoësäure . = 2 — 1 = 1.

Dieses Gesetz der Basicität, welches für die Salpetersäure constant ist, findet jedesmal, wenn eine doppelte Zersetzung mit einer organischen Säure (oder selbst mit jeder andern organischen Verbindung) stattfindet, gleichfalls Anwendung auf die Schwefelsäure, *vorausgesetzt, dass man ihr Atom von zwei Atomen Wasser ableitet,* d. h. dass man sie als zweibasig betrachtet. Die Erfahrung hat auch gezeigt, wenn man Benzoësäure mit Schwefelsäure in Reaction bringt, so wirkt $C_{14} H_{12} O_4$ niemals auf sein Aequivalent $S H_2 O_4$, sondern zweimal auf das Aequivalent $S_2 H_4 O_8$, oder was dasselbe ist, wenn man die Formeln halbirt, so wirkt $C_7 H_6 O_2$ stets auf $S H_2 O_4$ nach folgender Gleichung:

1) Dieser Ausdruck ist blos ein specieller Fall eines allgemeinen Gesetzes. Vergl. § 2484.

$$O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ H \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} C_7 H_4 (SO_2) O \\ H_2, \end{matrix} \right.$$

1 Atom Benzoësäure. 1 Atom Schwefelsäure. 1 Atom Wasser. 1 Atom Sulfobenzoësäure.

d. h. Es entsteht bei diesem Process 1 Atom (2 Aequivalente) Sulfobenzoësäure, während 1 Atom Wasser durch doppelte Zersetzung eines Atoms (1 Aequivalents) Benzoësäure durch 1 Atom (2 Aeq.) Schwefelsäure entsteht.

Auf der anderen Seite zeigt auch die Beobachtung, dass die Schwefelsäure, nachdem sie sich in Sulfobenzoësäure umgewandelt hat, dieselbe Menge Basis sättigt als vor dieser Umwandlung; so wenn man die Schwefelsäure und Sulfobenzoësäure als zweibasig, die Benzoësäure, Salpetersäure und Nitrobenzoësäure als einbasig betrachtet, findet man noch, wie oben, dass die *Basicität der gepaarten Säure gleich der Summe der Basicitäten der zwei Bestandtheile minus eins ist.*

Basicität eines Atoms Benzoësäure . .	= 1
Basicität eines Atoms Schwefelsäure . .	= 2
Basicität eines Atoms Sulfobenzoësäure .	= 3 — 1 = 2.

Dieses Gesetz der Basicität würde man nicht beobachten, wenn alle Säuren von einem Atom Wasser abstammten, d. h. wenn man das Atom aller Säuren durch ihr Aequivalent ausdrücken müsste. Diese Thatsache kann übrigens nicht mehr in Zweifel gezogen werden, seitdem man die Phosphorsäure genauer kennen gelernt hat: alle Chemiker nehmen mit Recht an, dass das Atom dieser Säure drei Atome basischen Wasserstoff, das Atom anderer Säuren dagegen nur ein einziges oder zwei Atome enthält. Diese Chemiker sollten, um consequent zu sein, auch die Schwefelsäure, Oxalsäure, Kohlensäure und mehrere andere Säuren als einbasig betrachten.

Graham hat in seiner Arbeit über die Modificationen der Phosphorsäure zuerst die Existenz der vielbasigen Säuren angenommen, indem er sie nach der alten dualistischen Theorie formulirte. Ein deutscher Chemiker [1]) suchte dieselben Ansichten auf einige organische Säuren in Anwendung zu bringen; allein da er sich, wie sein

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. XXVI, 113. — Viele Chemiker betrachten noch die Schwefelsäure, Sauerkleesäure und Kohlensäure als einbasig; consequenter Weise müssten sie auch die Phosphorsäure als einbasig betrachten.

Vorgänger, nur auf die Zusammensetzung der Salze stützte, so vermochte er nicht, die Eigenschaften der Säuren von verschiedener Basicität zu bestimmen. Ich glaube, sie besser bestimmt zu haben, indem ich mich auf die Zusammensetzung der flüchtigen Körper (Chloride und zusammengesetzten Aether) stützte, die ihnen entsprechen; das Gesetz der Sättigungsfähigkeit der gepaarten Säuren hat es mir hauptsächlich möglich gemacht, die scharf abgegrenzten Verschiedenheiten zur Evidenz zu bringen, welche zwischen gewissen Mineralsäuren und organischen Säuren rücksichtlich der Basicität bestehen.

§ 2479. Viele organische Säuren finden sich in den Pflanzen, theils frei, theils als Salze. Eine grosse Anzahl derselben erzeugt man durch Behandlung anderer organischer Substanzen mit Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Chromsäure, Bleihyperoxyd, Kalihydrat u. s. w. Die von energischer Wirksamkeit, wie Salpetersäure oder ein Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure erzeugen oft Säuren, deren Zusammensetzung sich von der angewendeten organischen Substanz weit unterscheidet, die Oxalsäure und Ameisensäure erhält man häufig durch diese Oxydation. Die Salpetersäure und Schwefelsäure liefern auch zuweilen gepaarte Säuren (§ 2484).

§ 2480. *Einbasige Säuren.* — Die Substitution eines Säureradicals für ein Wasserstoffatom in einem Atom Wasser liefert einbasige Säuren.

Diese Säuren sind meist ohne Zersetzung flüchtig. In wässriger oder geistiger Auflösung röthen sie blaues Lackmuspapier. Sie liefern Neutralsalze durch Vertauschung des basischen Wasserstoffatoms gegen ein Metall.

$O\left\{\begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \end{matrix}\right.$	$O\left\{\begin{matrix} C_7H_5O \\ Ag \end{matrix}\right.$	$O\left\{\begin{matrix} C_{18}H_{33}O \\ Ba \end{matrix}\right.$	$O\left\{\begin{matrix} CN \\ K \end{matrix}\right.$
Essigsaures Natron.	Benzoësaures Silber.	Oelsaurer Baryt.	Cyansaures Kali.

Sie liefern in der Regel keine sauren Salze durch doppelte Zersetzung; in einigen Fällen jedoch erhält man saure Salze durch Auflösen des Neutralsalzes in einbasiger Säure (z. B. von essigsaurem Kali in Essigsäure); allein diese sauren Salze zersetzen sich durch Wasser:

Zweifach essigsaures Kali $C_2H_3KO_2, C_2H_4O_2 = O_2\left\{\begin{matrix} (C_2H_3O)_2 \\ H \\ K \end{matrix}\right.$

Eine einbasige Säure liefert mit keinem Alkohol mehr als einen zusammengesetzten neutralen Aether (§ 2497), dagegen aber keinen sauren.

Die Ammoniaksalze der einbasigen liefern durch Einwirkung der Wärme weder secundäre Amide (Imide) noch Amidsäuren. Zuweilen sind sie ohne Zersetzung flüchtig.

Die einbasigen organischen Säuren lassen sich nur auf dem Wege der doppelten Zersetzung in Anhydride umwandeln (§ 2492); die Entwässerungsmittel (z. B. wasserfreie Phosphorsäure) verwandeln sie nicht in Anhydride.

Viele einbasige organische Säuren liefern durch die Einwirkung des Chlors, Broms und der Salpetersäure einbasige gepaarte Säuren (§ 2485). Mit Schwefelsäure liefern sie ähnliche gepaarte, jedoch zweibasige Säuren (§ 2488).

Bei Behandlung mit Phosphorsuperchlorid liefern die einbasigen organischen Säuren entsprechende negative Chloride (Benzoësäure liefert Benzoïlchlorür) und zugleich Chlorwasserstoffsäure und Phosphorylchlorür (Phosphoroxychlorür):

$$O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ H \end{matrix} \right. + Cl_3, P Cl_2 = \frac{Cl, C_7 H_5 O}{Cl, H} + Cl_3 P O$$

Benzoësäure.	Phosphorsuperchlorid.	Benzoïlchlorid + Wasserstoffchlorid.	Phosphoroxychlorid.

Der Sauerstoffgehalt der einbasigen organischen Säuren ist in der Regel minder beträchtlich, als der der zweibasigen; dieser Satz findet namentlich auf die flüchtigen einbasigen Säuren Anwendung, indem diese in ihrem Atom 2 oder 3 Atome Sauerstoff, die zweibasigen dagegen mindestens 4 Atome enthalten.

α. Einbasige homologe Säuren, mit dem Radical $C_n H_{2n-1} O$, *fette Säuren* genannt. Sie entsprechen den Alkoholen mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$.

Ameisensäure . . .	$C\ H_2\ O_2 =$	$\left\{ \begin{matrix} C\ H\ O \\ H \end{matrix} \right.$
Essigsäure	$C_2\ H_4\ O_2 =$	$\left\{ \begin{matrix} C_2\ H_3\ O \\ H \end{matrix} \right.$
Propionsäure . . .	$C_3\ H_6\ O_2 =$	$\left\{ \begin{matrix} C_3\ H_5\ O \\ H \end{matrix} \right.$
Buttersäure . . .	$C_4\ H_8\ O_2 =$	$\left\{ \begin{matrix} C_4\ H_7\ O \\ H \end{matrix} \right.$

Baldriansäure . . .	$C_5 H_{10} O_2 =$	$\begin{cases} C_5 H_9 O \\ H \end{cases}$
Capronsäure . . .	$C_6 H_{12} O_2 =$	$\begin{cases} C_6 H_{11} O \\ H \end{cases}$
Oenanthylsäure . .	$C_7 H_{14} O_2 =$	$\begin{cases} C_7 H_{13} O \\ H \end{cases}$
Caprylsäure . . .	$C_8 H_{16} O_2 =$	$\begin{cases} C_8 H_{15} O \\ H \end{cases}$
Pelargonsäure . . .	$C_9 H_{18} O_2 =$	$\begin{cases} C_9 H_{17} O \\ H \end{cases}$
Rutin- oder Caprinsäure	$C_{10} H_{20} O_2 =$	$\begin{cases} C_{10} H_{19} O \\ H \end{cases}$
Laurinsäure . . .	$C_{12} H_{24} O_2 =$	$\begin{cases} C_{12} H_{23} O \\ H \end{cases}$
Myristicinsäure . .	$C_{14} H_{28} O_2 =$	$\begin{cases} C_{14} H_{27} O \\ H \end{cases}$
Palmitinsäure . . .	$C_{16} H_{32} O_2 =$	$\begin{cases} C_{16} H_{31} O \\ H \end{cases}$
Stearinsäure . . .	$C_{18} H_{36} O_2 =$	$\begin{cases} C_{18} H_{35} O \\ H \end{cases}$
Cerotinsäure . . .	$C_{27} H_{54} O_2 =$	$\begin{cases} C_{27} H_{53} O \\ H \end{cases}$
Melissinsäure . . .	$C_{30} H_{60} O_2 =$	$\begin{cases} C_{30} H_{59} O \\ H \end{cases}$

Diese Säuren finden sich zum grössten Theil im Pflanzenreich oder im thierischen Organismus. Man erhält sie durch Verseifung der Oele und festen Fette. Sie entstehen durch die Einwirkung der Oxydationsmittel auf die Alkohole mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$, und auf die Aldehyde mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$. Eine grosse Zahl anderer organischer Substanzen liefern sie gleichfalls durch die Einwirkung oxydirender Substanzen; so liefern alle Fett- und Wachssubstanzen Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure u. s. w., wenn man sie mit Salpetersäure behandelt. Die flüchtigsten Säuren dieser Reihe entstehen durch Einwirkung von Chromsäure oder eines Gemenges von Schwefelsäure und Manganhyperoxyd auf Albuminsubstanzen, Fibrin, Albumin, Caseïn u. s. w.

Die unteren Glieder der Säuren dieser Reihe mit Einschluss des zehnten Gliedes sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (*flüssige fette Säuren*); die oberen Glieder sind fest (*feste fette Säuren*).

Alle Glieder von der Ameisensäure bis zur Stearinsäure sind ohne Zersetzung flüchtig; von einem Glied zum andern differirt der Siedepunkt um ungefähr 18 bis 20° und steigt in dem Verhältniss als n grösser wird.

Die vier ersten Glieder mischen sich mit Wasser in allen Ver-
hältnissen; die Auflöslichkeit der übrigen ist um so geringer, eine je
höhere Stelle sie in der Reihe einnehmen.

Die Salze der zwei ersten Glieder sind durchschnittlich auflös-
lich in Wasser; die Auflöslichkeit nimmt in dem Maasse ab, als man
in der Reihe aufwärts geht. Häufig haben die Salze ein perlmutter-
artiges Aussehen und fühlen sich fett an.

Viele dieser Salze liefern bei der Destillation Acetone (§ 2...
Aldehyde (oder ihre Isomere, Butyral, Valeral), und Kohlenwasser-
stoffe der Formel $n\,CH_2$ (§ 2581).

Wenn man die alkalischen Salze der Wirkung eines galvanischen
Stroms unterwirft, so liefern sie Kohlensäure und organische ...
$(C_n H_{2n+1})_2$, d. h. die sogenannten Radicale der Alkohole.

So:

Essigsaures Kali giebt Methyl	CH_3, CH_3
Baldriansaures Kali giebt Tetryl	C_4H_9, C_4H_9, etc.

Um diese Umwandlungen zu verstehen, darf man nur ...
denken, dass die Radicale $C_n H_{2n-1} O$ der fetten Säuren die Ele...
des Radicals Carbonyl und eines Alkoholradicals enthalten:

CHO Formyl	=	CO Carbonyl	+	H Wasserstoff,
C_2H_3O Acetyl	=	CO Carbonyl	+	CH_3 Methyl,
C_3H_5O Propionyl	=	CO Carbonyl	+	C_2H_5 Aethyl,
C_5H_9O Valeryl	=	CO Carbonyl	+	C_4H_9 Tetryl, etc.

β. Einbasige homologe Säuren[1]) mit dem Radical $C_n H_{2n-3} O$

Acrylsäure . .	$C_3H_4O_2 = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_3H_3O \\ H \end{matrix} \right.$
Angelicasäure .	$C_5H_8O_2 = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_5H_7O \\ H \end{matrix} \right.$
Pyroterebinsäure	$C_6H_{10}O_2 = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_6H_9O \\ H \end{matrix} \right.$
Hypogeinsäure .	$C_{16}H_{30}O_2 = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_{16}H_{29}O \\ H \end{matrix} \right.$
Oleinsäure . .	$C_{18}H_{34}O_2 = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_{18}H_{33}O \\ H \end{matrix} \right.$

Die Angelicasäure wurde im Pflanzenreich beobachtet und ...
auch künstlich (durch Oxydation des Camillenöls) erhalten.
Acryl- und Pyroterebinsäure sind gleichfalls Kunstproducte. Die ...

1) Vielleicht muss man in diese Reihe noch die von Städeler im Kuhharn beob-
achtete Damalursäure $C_7H_{12}O_2$, Scharling's Döglingsäure (Bd. II, S. 1030) und die
Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ (Bd. II, S. 1033) einfügen.

säure erhält man durch Verseifung einer grossen Anzahl Oele; die Hypogeinsäure erhält man aus dem Erdnussöl.

Diese Säuren besitzen entschieden dieselben physischen Eigenschaften wie die fetten Säuren der vorhergehenden Reihe; man nimmt bei denselben namentlich dieselbe Abnahme in der Flüchtigkeit und Auflöslichkeit in dem Maasse wahr, als die Atomgewichte der Glieder zunehmen; in dieser Beziehung nähert sich die Acrylsäure der Essigsäure, die Oelsäure der Stearinsäure.

Mit Kalihydrat oder andern Oxydationsmitteln behandelt, zersetzen sich die Säuren dieser Reihe in zwei Säuren der Reihe vom Radical $C_n H_{2n-1} O$;

Acrylsäure	giebt	Essigsäure	und	Ameisensäure,
Angelicasäure	,,	,,	,,	Propionsäure,
Pyroterebinsäure	,,	,,	,,	Buttersäure,
Oleïnsäure	,,	,,	,,	Palmitinsäure.

Man hat z. B.:

$$C_{18} H_{34} O_2 + 2 K H O = C_2 H_3 K O_2 + C_{16} H_{31} K O_2 + H_2.$$

Oleïnsäure. Kalihydrat. Essigsaures Kali. Palmitinsaures Kali.

γ. Einbasige Säuren mit dem Radical $C_n H_{2n-9} O$, die sogenannten *aromatischen Säuren:*

Benzoësäure	$C_7 H_6 O_2 = O$	$\left\{\begin{matrix} C_7 H_5 O \\ H \end{matrix}\right.$
Tolusäure	$C_8 H_8 O_2 = O$	$\left\{\begin{matrix} C_8 H_7 O \\ H \end{matrix}\right.$
?	$C_9 H_{10} O_2 = O$	$\left\{\begin{matrix} C_9 H_9 O \\ H \end{matrix}\right.$
Cuminsäure	$C_{10} H_{12} O_2 = O$	$\left\{\begin{matrix} C_{10} H_{11} O \\ H. \end{matrix}\right.$

Diese Säuren entstehen durch Oxydation der Alkohole mit dem Radical $C_n H_{2n-7}$, sowie der Aldehyde mit dem Radical $C_n H_{2n-9}$ (Bittermandelöl, Kümmelöl); zuweilen auch durch Oxydation der Alkoholhydrüre $H, C_n H_{2n-7}$ (Tolusäure entsteht durch Oxydation des Toluen).

Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisirt, in der Wärme sublimirbar, in kaltem Wasser schwer löslich.

Ihre Salze mit Ausnahme der alkalischen sind im Wasser schwer oder nicht löslich. In Gegenwart von Kalk- oder Barythydrat der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, liefern mehrere dieser Salze Alkoholhydrüre $H, C_n H_{2n-7}$ (Benzin, Toluen, Cumen):

$$C_7 H_5 Ca O_2 + Ca H O = C O_2, Ca_2 O + C_6 H_6$$

Benzoësaurer Kalk. — Benzin oder Phenylhydrür.

δ. **Verschiedene einbasige Säuren.**

Salpetersäure . . . $N H O_3 = O \left\{ \begin{matrix} N O_2 \\ H \end{matrix} \right.$

Unterchlorige Säure . $Cl H O = O \left\{ \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} \right.$

Chlorsäure. . . . $Cl H O_3 = O \left\{ \begin{matrix} Cl O_2 \\ H \end{matrix} \right.$

Cyansäure . . . . $C H N O = O \left\{ \begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix} \right.$

Salicylsäure . . . $C_7 H_6 O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ H \end{matrix} \right.$

Anissäure . . . . $C_8 H_8 O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ H \end{matrix} \right.$

Zimmetsäure . . . $C_9 H_8 O_2 = O \left\{ \begin{matrix} C_9 H_7 O \\ H. \end{matrix} \right.$

Die Salicyl- [1]), Anis- und Zimmetsäure entstehen durch Oxydation der entsprechenden Aldehyde (S. 672). Sie gleichen in ihren Eigenschaften den einbasigen homologen Säuren der vorhergehenden Reihe *γ* sehr. Sie sind fest und krystallisirt, sublimirbar und wenig auflöslich in kaltem Wasser. Mit überschüssigem Kalk oder Baryt destillirt, zersetzen sie sich in Kohlensäure und in einen andern Körper:

$$C_7 H_6 O_3 = C O_2 + C_6 H_6 O$$

Salicylsäure. — Phenylhydrat.

$$C_8 H_8 O_3 = C O_2 + C_7 H_8 O$$

Anissäure. — Phensaures Methyl (Anisol).

§ 2481. *Zweibasige Säuren.* — Die Substitution eines negativen zweiatomigen Radicals von zwei Atomen Wasserstoff in zwei Atomen Wasser giebt mehrere Reihen zweibasiger Säuren.

Die zweibasigen organischen Säuren sind nicht ohne Zersetzung flüchtig (bisweilen verwandelt sie die Wärme in Anhydride). Sie liefern neutrale und saure Salze, indem sie gegen ein Radical mit metallischer Basis zwei oder ein Atom Wasserstoff austauschen:

---

1) Man vgl. auch § 2482.

$$O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_4\,H_4\,O_2 \\ K \\ K \end{array} \right. ; \qquad O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_4\,H_4\,O_2 \\ H \\ K \end{array} \right. .$$

Neutrales bernsteinsaures Kali. — Doppeltbernsteinsaures Kali.

Ihre Salze entstehen oft durch doppelte Zersetzung, zeigen im Allgemeinen eine grosse Beständigkeit und lösen die Metalloxyde auf unter Bildung von sehr beständigen Doppelsalzen.

Eine zweibasige Säure kann mit jedem Alkohol zwei zusammengesetzte Aether bilden, einen neutralen und einen sauren. *In Dampfzustand unter demselben Volum betrachtet, enthalten die neutralen Aether der zweibasigen Säuren zweimal das Alkoholradical, während die der einbasigen dieses Radical nur einmal enthalten.*

$O \left\{ \begin{array}{l} C_7\,H_5\,O \\ C_2\,H_5 \end{array} \right.$	$O \left\{ \begin{array}{l} C_2\,H_3\,O \\ C\,\,H_3 \end{array} \right.$	$O_2 \left\{ \begin{array}{l} S\,O_2 \\ (C\,H_3)_2 \end{array} \right.$	$O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2\,O_2 \\ (C_2\,H_5)_2 \end{array} \right.$
2 Volume	2 Volume	2 Volume	2 Volume
benzoësaures Aethyl.	essigsaures Methyl.	schwefelsaures Methyl.	oxalsaures Aethyl.

Die Ammoniaksalze der zweibasigen Säuren sind nicht ohne Zersetzung flüchtig; häufig liefern sie beim Erhitzen primäre Diamide, secundäre Amide (Imide) oder Amidsäuren.

Viele zweibasige Säuren verwandeln sich durch Einwirkung der Wärme oder von Entwässerungsmitteln, wie wasserfreie Phosphorsäure in Anhydride.

Unter Einwirkung des Chlors, Broms und der Salpetersäure liefern die zweibasigen organischen Säuren weniger leicht gepaarte Derivate als die einbasigen Säuren. Mit Schwefelsäure liefern sie zuweilen dreibasige gepaarte Säuren (z. B. Sulfobernsteinsäure).

In Dampfzustand unter demselben Volum betrachtet, enthalten die Chlorverbindungen der zweibasigen Säuren zweimal das Radical Chlor, während es die der einbasigen nur einmal enthalten:

$Cl, C_7\,H_5\,O$	$Cl, C_2\,H_3\,O$	$Cl_2, S\,O_2$	$Cl_2, C\,O$
2 Volume	2 Volume	2 Volume	2 Volume
Chlorbenzoÿl.	Chloracetyl.	Chlorsulfuryl.	Chlorcarbonyl.

α. Zweibasige homologe Säuren mit dem Radical $C_n\,H_{2n-4}\,O_2$, den fetten Säuren mit dem Radical $C_n\,H_{2n-1}\,O$ entsprechend:

Oxalsäure . .	$C_2 H_2 O_4 = O_2$	$\left\{ \begin{matrix} C_2 O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$
Bernsteinsäure .	$C_4 H_6 O_4 = O_2$	$\left\{ \begin{matrix} C_4 H_4 O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$
Pyroweinsäure .	$C_5 H_8 O_4 = O_2$	$\left\{ \begin{matrix} C_5 H_6 O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$
Adipinsäure .	$C_6 H_{10} O_4 = O_2$	$\left\{ \begin{matrix} C_6 H_8 O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$
Pimelinsäure .	$C_7 H_{12} O_4 = O_2$	$\left\{ \begin{matrix} C_7 H_{10} O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$
Korksäure . .	$C_8 H_{14} O_4 = O_2$	$\left\{ \begin{matrix} C_8 H_{12} O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$
Fettsäure . .	$C_{10} H_{18} O_4 = O_2$	$\left\{ \begin{matrix} C_{10} H_{16} O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$.

Die meisten dieser Säuren entstehen durch Einwirkung der Salpetersäure oder anderer Oxydationsmittel auf die Fette. Sie sind fest; ihre Löslichkeit in kaltem Wasser nimmt in dem Maasse ab, als ihr Atomgewicht zunimmt (die Oxalsäure ist leicht, die Fettsäure schwer löslich). Sie zeigen eine einfache Beziehung zu den einbasigen fetten Säuren (Reihe α): die Adipinsäure z. B. enthält die Elemente der Kohlensäure und Baldriansäure,

$$C_6 H_{10} O_4 = C O_2 + C_5 H_{10} O_2$$

Adipinsäure. Baldriansäure.

Uebrigens lassen sich diese zweibasigen Säuren unter gewissen Umständen vielleicht in einbasige fette Säuren umwandeln; so lässt sich die Buttersäure durch Salpetersäure in Bernsteinsäure umwandeln.

$$C_4 H_8 O_2 + O_3 = C_4 H_6 O_4 + H_2 O.$$

Buttersäure. Bernsteinsäure.

Eine ähnliche Umwandlung beobachtet man, wenn man gewisse dieser zweibasigen Säuren mit Kalihydrat schmilzt: es entwickelt sich Wasserstoff und der Rückstand enthält das Kalisalz einer flüchtigen einbasigen Säure von der Reihe α der fetten Säuren.

β. Zweibasige homologe Säuren mit dem Radical $C_n H_{2n-1} O_2$.

Glycolsäure	$C_4 H_6 O_6 = O_2$	$\left\{ \begin{matrix} (C_2 H_3 O_2)_2, \\ H_2 \end{matrix} \right.$
Milchsäure	$C_6 H_{12} O_6 = O_2$	$\left\{ \begin{matrix} (C_3 H_5 O_2)_2, \\ H_2 \end{matrix} \right.$
Leucinsäure	$C_{12} H_{24} O_6 = O_2$	$\left\{ \begin{matrix} (C_6 H_{11} O_2)_2. \\ H_2 \end{matrix} \right.$

Diese Säuren entstehen durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf gewisse alkalische Amide (Glycocoll oder Leimsüss, Alanin, Leu-

ein). Sie sind leicht löslich in Wasser und nicht ohne Zersetzung flüchtig (die Milchsäure scheidet in der Wärme H_2O oder $2H_2O$ ab).

Sie liefern gepaarte Säuren, wenn man sie mit gewissen einbasigen Säuren erhitzt; so erhält man aus Benzoësäure Benzoglycolsäure und Benzomilchsäure:

Benzoglycolsäure $C_9 H_8 O_4 = O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_2 (C_7 H_5 O) O_2 \\ H \end{matrix} \right.$

Benzomilchsäure $C_{10} H_{10} O_4 = O \left\{ \begin{matrix} C_3 H_4 (C_7 H_5 O) O_2 \\ H \end{matrix} \right.$

γ. Zweibasige homologe Säuren mit dem Radical $C_n H_{2n-12} O_2$:

Phtalsäure (oder Cailliot's ihr isomere Terephtalsäure. § 1914) . . . . $C_8 H_6 O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_8 H_4 O_2 \\ H_2, \end{matrix} \right.$

Insolinsäure . . . . $C_9 H_8 O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_9 H_6 O_2 \\ H_2. \end{matrix} \right.$

Diese Säuren sind für die sogenannten aromatischen einbasigen Säuren mit dem Radical $C_n H_{2n-9} O$, was die zweibasigen *α* für die einbasigen Säuren mit dem Radical $C_n H_{2n-1} O$ sind: die Phtalsäure z. B. enthält die Elemente der Kohlensäure und der Benzoësäure:

$$C_8 H_6 O_4 = C O_2 + C_7 H_6 O_2$$

Phtalsäure. Benzoësäure.

Die Phtalsäure entsteht durch Einwirkung der Salpetersäure auf Naphthalinbichlorid; die Insolinsäure ist das Resultat der Einwirkung der Chromsäure auf die Cuminsäure.

Wenn man die Phtalsäure (oder Terephtalsäure) mit einem Ueberschuss von Aetzkalk destillirt, so liefert sie Benzin:

$$C_8 H_6 O_4 = 2 C O_2 + C_6 H_6$$

Phtalsäure. Benzin.

Es ist wahrscheinlich, dass die Insolinsäure Toluen $C_7 H_8$ damit geben würde.

δ. Verschiedene zweibasige Säuren:

Kohlensäure . . . . $C H_2 O_3 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C O \\ H_2, \end{matrix} \right.$

Aepfelsäure . . . . $C_4 H_6 O_5 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_4 H_4 O_3 \\ H_2, \end{matrix} \right.$

Fumar- und Maleïnsäure . . . . $C_4 H_4 O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_4 H_2 O_2 \\ H_2, \end{matrix} \right.$

Weinsäure . . . . $C_4 H_6 O_6 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\ H_2, \end{matrix} \right.$

Pyrocitronsäure (Citraconsäure, Itaconsäure) $C_5 H_6 O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_5 H_4 O_2 \\ H_2, \end{matrix} \right.$

Schleim- und Zuckersäure . . . . . . $C_6 H_{10} O_8 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_{10} H_{14} O_2 \\ H_2. \end{matrix} \right.$

Mehrere von diesen Säuren (die Aepfel-, Fumar- und Weinsäure) finden sich im Pflanzenreich; andere (die Schleim-, Phtal- und Camphersäure) sind Oxydationsproducte. Einige (die Wein-, Maleïn- und Camphersäure) wandeln sich unter Einwirkung der Wärme in Anhydride um.

Von den Mineralsäuren erwähnen wir noch nachstehende als zweibasige:

Schwefelsäure $S\,O_4\,H_2 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} S\,O_2 \\ H_2, \end{array} \right.$

Chromsäure . $Cr_2\,O_4\,H_2 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} Cr_2\,O_2 \\ H_2. \end{array} \right.$

§ 2482. Es giebt eine sehr kleine Anzahl Säuren (Salicylsäure, Aspartsäure), welche, einbasig in den meisten Reactionen, sich in einigen besondern Fällen wie zweibasige verhalten und sich demnach durch zwei rationelle Formeln darstellen lassen. So lässt sich die Salicylsäure von einem Wasseratom als einbasige und von zwei Wasseratomen als zweibasige Säure ableiten:

Salicylsäure $C_7\,H_6\,O_3 = O \left\{ \begin{array}{l} C_7\,H_5\,O_2 \\ H, \end{array} \right.$

$= O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_7\,H_4\,O \\ H_2. \end{array} \right.$

Von einem Atom Wasser abgeleitet, stellt die Salicylsäure das Hydrat des Radicals Salicyl $C_7\,H_5\,O_2$ dar, wovon das wasserfreie Oxyd, das Hydrür (Aldehyd), das Chlorür, Azototür (Amid) etc. bekannt sind. Die Zusammensetzung des Salicyläthers steht gleichfalls mit dieser Ableitung im Einklang, denn zwei Volume dieses Aethers enthalten:

Salicylsaures Aethyl $C_9\,H_{10}\,O_3 = \left\{ \begin{array}{l} C_7\,H_5\,O_3 \\ C_2\,H_5. \end{array} \right.$

Allein dieser Aether zeigt, obgleich er ohne Zersetzung flüchtig und fast unauflöslich in Wasser ist, gewisse Eigenschaften der Aethersäuren, und kann, wie diese, Wasserstoff gegen ein Basenradical austauschen; man kann sogar denselben Wasserstoff gegen ein Säure- oder Alkoholradical austauschen; daher folgende Bezeichnungen:

Salicylsaures Aethyl . . . . $= O \left\{ \begin{array}{l} C_7\,H_4\,(C_2\,H_5)\,O_2 \\ H \end{array} \right. = O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_7\,H_4\,O \\ C_2\,H_5 \\ H \end{array} \right.$

Benzoësaures Aethylsalicyl (Gerhardt) $= O \left\{ \begin{array}{l} C_7\,H_4\,(C_2\,H_5)\,O_2 \\ C_7\,H_5\,O \end{array} \right. = O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_7\,H_4\,O \\ C_2\,H_5 \\ C_7\,H_5\,O \end{array} \right.$

Aethylsaures Aethylsalicyl (Cahours) . $= O \left\{ \begin{matrix} C_7H_4(C_2H_5)O_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_7H_4O \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right.$.

Ebenso lassen sich die Metallsalze der Salicylsäure bezeichnen:

Gewöhnliches salicylsaures Silber . $O \left\{ \begin{matrix} C_7H_5O_2 \\ Ag \end{matrix} \right. = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_7H_4O \\ H \\ Ag \end{matrix} \right.$,

Basisch salicylsaures Silber (Piria) . $O \left\{ \begin{matrix} C_7H_4(Ag)O_2 \\ Ag \end{matrix} \right. = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_7H_4O \\ Ag \\ Ag \end{matrix} \right.$.

Die Ableitung der Salicylsäure von zwei Atomen Wasser, als zweibasige Säure hat den Uebelstand, von dieser Säure das Salicylhydrür, Salicylamid und eine grosse Zahl sehr nahe verwandter Verbindungen zu trennen, welche dann mit einem andern Radical bezeichnet werden. Betrachtet man sie übrigens insgesammt, so sind die Abkömmlinge der Salicylsäure eher die der einbasigen Säuren wie Benzoë- oder Essigsäure, als die der zweibasigen wie Oxal- oder Bernsteinsäure.

§ 2483. *Dreibasige Säuren.* Die Substitution eines dreiatomigen negativen Radicals oder von drei negativen einatomigen Radicalen für drei Atome Wasserstoff in drei Atomen Wasser liefert dreibasige Säuren.

Diese Säuren sind nicht ohne Zersetzung flüchtig. Sie bilden drei Arten von Salzen, indem sie 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff gegen Metall austauschen:

$O_3 \left\{ \begin{matrix} PO \\ H_3 \end{matrix} \right.$	$O_3 \left\{ \begin{matrix} PO \\ K \\ H_2 \end{matrix} \right.$	$O_3 \left\{ \begin{matrix} PO \\ K_2 \\ H \end{matrix} \right.$	$O_3 \left\{ \begin{matrix} PO \\ K_3 \end{matrix} \right.$
Phosphorsäure.	Sogenanntes saures phosphors. Kali.	Sogenanntes neutrales phosphors. Kali.	Sogenanntes basisches phosphors. Kali.

Eine dreibasige Säure kann mit jedem Alkohol drei zusammengesetzte Aether bilden, einen neutralen und zwei saure:

$O_3 \left\{ \begin{matrix} PO \\ H_3 \end{matrix} \right.$	$O_3 \left\{ \begin{matrix} PO \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix} \right.$	$O_3 \left\{ \begin{matrix} PO \\ (C_2H_5)_2 \\ H \end{matrix} \right.$	$O_3 \left\{ \begin{matrix} PO \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix} \right.$
Phosphorsäure.	Aethylphosphorsäure.	Diäthylphosphorsäure.	Phosphorsaurer Aether.

In Gaszustand, unter demselben Volum betrachtet, enthalten die neutralen Aether der dreibasigen Säuren dreimal das Alkoholradical, während es die der einbasigen nur einmal enthalten.

Die Ammoniaksalze der dreibasigen Säuren sind nicht ohne Zersetzung flüchtig. Ihre Amide sind noch wenig bekannt, doch hat man bereits einige Amid- und Diamidsäuren erhalten, welche dreibasigen Säuren entsprechen.

In Gaszustand, unter demselben Volum, enthalten die Chloride der dreibasigen Säuren dreimal das Radical Chlor, während es die der zweibasigen nur zweimal und die der einbasigen nur einmal enthalten.

Cl_3, B	Cl_3, P	Cl_3, PO	Cl_3, Cy_3.
2 Volume	2 Vol.	2 Vol.	2 Vol.
Chlorbor.	Chlorphosphor.	Chlorphosphoryl.[1]	Chlorcyanuryl.[2]

a. Dreibasige organische Säuren. Man kennt nur eine kleine Zahl:

$$\text{Cyanursäure} \quad C_3H_3N_3O_3 = O_3 \left\{ \begin{matrix} Cy_3 \\ H_3, \end{matrix} \right.$$

$$\text{Citronsäure} \; . \quad C_6H_8O_7 = O_3 \left\{ \begin{matrix} C_6H_5O_4 \\ H_3, \end{matrix} \right.$$

$$\text{Aconitsäure} \; . \quad C_6H_6O_6 = O_3 \left\{ \begin{matrix} C_6H_3O_3 \\ H_3, \end{matrix} \right.$$

$$\text{Meconsäure} \; . \quad C_7H_4O_7 = O_3 \left\{ \begin{matrix} C_7H\,O_4 \\ H_3, \end{matrix} \right.$$

$$\text{Chelidonsäure} \quad C_7H_4O_6 = O_3 \left\{ \begin{matrix} C_7H\,O_3 \\ H_3. \end{matrix} \right.$$

Die Anhydride dieser Säuren sind nicht bekannt.

b. Dreibasige Mineralsäuren:

$$\text{Borsäure} \; . \; . \; . \quad B\,H_3O_3 = O_3 \left\{ \begin{matrix} B \\ H_3, \end{matrix} \right.$$

$$\text{Phosphorige Säure} \quad P\,H_3O_3 = O_3 \left\{ \begin{matrix} P \\ H_3, \end{matrix} \right.$$

$$\text{Phosphorsäure} \; . \quad P\,H_3O_4 = O_3 \left\{ \begin{matrix} PO \\ H_3, \end{matrix} \right.$$

$$\text{Arsensäure} \; . \; . \quad As\,H_3O_4 = O_3 \left\{ \begin{matrix} AsO \\ H_3. \end{matrix} \right.$$

Die Anhydride dieser Säuren sind bekannt.

---

1) Das Superchlorid oder Chlorchlorid des Phosphors (Chlorophosphorylchlorid) zeigt gegen das Phosphoroxychlorid (Phosphorylchlorid) dieselben Verdichtungsverhältnisse wie die Salzsäure gegen Wasser:

2 Volume Wasserdampf . . $O\,H_2$, 2 Volume Phosphoroxychlorid Cl_3, PO,
4 Volume Chlorwasserstoffgas Cl_2H_2, 4 Volume Phosphorchlorochlorid $Cl_3, P\,Cl_2$.

2) Festes Chlorcyan.

§ 2484. *Gepaarte Säuren.* Diese Säuren, ganz ähnlich den normalen Säuren in ihrer Wirkungsweise auf die Basen, enthalten ein gepaartes Radical, d. h. ein Radical, welches die Elemente von zwei Radicalen enthält, die zusammen wie ein einziges wirken, oder vielmehr ein Radical enthalten, welches von einem andern durch Substitution eines oder mehrerer Elemente für Wasserstoff abgeleitet ist.

Diese Säuren entstehen im Allgemeinen durch doppelte Zersetzung, wenn man Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure oder Schwefelsäure auf gewisse organische Substanzen einwirken lässt. Der grösste Theil der Chemiker reiht in die gepaarten Säuren lediglich die Producte von der Einwirkung der Schwefelsäure und lässt die Producte der Einwirkung des Chlors oder der Salpetersäure als Derivate durch Substitution weg. Allein diese Unterscheidung ist nicht begründet, denn die Entstehungsweise aller dieser Producte ist dieselbe und ihre chemischen Verhältnisse sind dieselben. In der That entsprechen die Verbindungen, welche man gechlorte Derivate durch Substitution nennt, weil H der Primitivsubstanz durch Cl vertreten ist, diese entsprechen der unterchlorigen Säure[1]) mit demselben Rechte, wie die schwefelgepaarten der Schwefelsäure; nur das Radical Sulfuryl SO_2 dieser Säure ist untheilbar und ersetzt stets zwei Atome Wasserstoff, während das Radical Chlor Cl der unterchlorigen Säure und das Radical NO_2 der Salpetersäure ein einziges Atom Wasserstoff ersetzen. Daher einige Verschiedenheiten in der Basicität der gepaarten Producte, je nachdem sie der unterchlorigen, der Salpeter- oder Schwefelsäure entsprechen.

§ 2485. *Die chlorgepaarten Säuren* entstehen am häufigsten durch die unmittelbare Einwirkung des Chlors oder der unterchlorigen Säure (Chlorkalk und Salzsäure oder Schwefelsäure, etc.) auf ein- oder zweibasige organische Säuren:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix} \right. + Cl\,Cl = O \left\{ \begin{matrix} C_7H_4(Cl)\,O \\ H \end{matrix} \right. + Cl\,H$$

Benzoësäure. Chlorbenzoësäure.

---

1) Das freie Chlor ist das Chlorid der unterchlorigen Säure, d. h. es ist für diese Säure, was z. B. das Chlorbenzoïl für die Benzoësäure:

Freies Chlor oder Chlorchlorid . . . . . . Cl, Cl,

Wasserfreie unterchlorige Säure oder Chloroxyd . $O \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl. \end{matrix} \right.$

Man kennt *einfach*, *zweifach*, *dreifach gechlorte Säuren*, *etc.*, einatomige oder zweiatomige:

Dreifachchloressigsäure . . . . $C_2H\ Cl_3O_2 = O \left\{ \begin{matrix} C_2Cl_3O \\ H, \end{matrix} \right.$

Vierfachchlorbaldriansäure . . . . . . $C_5H_6Cl_4O_2 = O \left\{ \begin{matrix} C_5H_5Cl_4O \\ H, \end{matrix} \right.$

Chlorbenzoësäure . . . . $C_7H_5Cl\ O_2 = O \left\{ \begin{matrix} C_7H_4Cl\ O \\ H, \end{matrix} \right.$

Chlorsalicylsäure . . . . $C_7H_5Cl\ O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_7H_4Cl\ O_2 \\ H, \end{matrix} \right.$

Zweifachchlorchinonsäure od. Chloranilsäure $C_6H_2Cl_2O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_6Cl_2O_2 \\ H_2, \end{matrix} \right.$

Dreifachchlorphtalsäure . . . . $C_8H_3Cl_3O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_8H\ Cl_3O_2 \\ H_2. \end{matrix} \right.$

Die Basicität der chlorgepaarten Säuren ist genau dieselbe wie die der entsprechenden normalen Säuren. Das Chlor derselben wird durch Silbersalze nicht angezeigt; die Gegenwart desselben ist nur durch völlige Zerstörung der chlorgepaarten Säure zu erkennen; wenn man etwas davon in eine Kerzenflamme hält, so bemerkt man eine grüne Färbung. Uebrigens entspricht jeder gechlorten Säure ein wirkliches Chlorid, welches auf die Silbersalze wirkt:

Dreifachchloracetylchlorür $C_2\ Cl_4O = Cl,\ C_2Cl_3O,$

Chlorbenzoïlchlorür . . $C_7H_4Cl_2O = Cl,\ C_7H_4Cl\,O.$

Die chlorgepaarten Säuren sind im Allgemeinen in ihren physischen Eigenschaften den normalen Säuren sehr ähnlich, welchen sie entsprechen.

Die Alkohole mit dem Radical $C_n\ H_{2n-7}$ haben gleichfalls die Eigenschaft, den Wasserstoff ihres Radicals gegen Chlor zu vertauschen; sie nehmen aber dann selbst die Eigenschaften entschiedener Säuren an. So liefert das Phenylhydrat folgende Säuren:

Doppelchlorphensäure . $C_6H_4Cl_2O = O \left\{ \begin{matrix} C_6H_3Cl_2 \\ H, \end{matrix} \right.$

Dreifachchlorphensäure . $C_6H_3Cl_3O = O \left\{ \begin{matrix} C_6H_2Cl_3 \\ H, \end{matrix} \right.$

Fünffachchlorphensäure $C_6H\ Cl_5O = O \left\{ \begin{matrix} C_6Cl_5 \\ H. \end{matrix} \right.$

§ 2485[a]. Es gelingt zuweilen, die normalen Säuren wieder aus ihren chlorgepaarten Säuren herzustellen. Diese Regeneration wurde zuerst durch Melsens[1]) mit der Dreifachchloressigsäure mittelst

---

1) Melsens, Compt. rend. de l'Acad. des Sciences, Bd. XIV, 114.

metallischen Kaliums bewerkstelligt. Er bereitet ein Amalgam [1]), welches ungefähr 150 Theile Quecksilber auf 1 Theil Kalium enthält und trägt es in eine wässrige Lösung von Dreifachchloressigsäure oder dreifachchloressigsaurem Kali; im Augenblick, wo sie sich mischen, steigt die Temperatur beträchtlich; wenn die Auflösung concentrirt ist, sieht man eine Salzmasse in grosser Menge entstehen. Die Flüssigkeit, zuvor sauer oder neutral, wird stark alkalisch und wenn man einen schwachen Ueberschuss von Dreifachchloressigsäure im Verhältniss zur Menge des Kaliums angewendet hat, so entwickelt sich keine Spur Gas während der ganzen Dauer der Reaction und hört nach Verlauf einer sehr kurzen Zeit vollständig auf. Die Salzmasse besteht aus essigsaurem Kali, gemengt mit Chlorkalium und Aetzkali.

Man kann die Einwirkung durch die Annahme erklären, dass die Vertretung jedes Chloratoms durch ein Wasserstoffatom in der chlorgepaarten Säure, das Resultat zweier doppelten Zersetzungen ist, die sich in so kurzer Zeit folgen, dass sie gleichzeitig aufzutreten scheinen (wie die Entwicklung des Wasserstoffs durch Zink und Salzsäure, S. 608). Man hätte sonach für das erste Chloratom:

$$O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + K\,K = O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + H\,K$$

Wasser. Kalium. Aetzkali. Kaliumhydrür.

$$O\left\{\begin{matrix}C_2\,(Cl_3)\,O\\K\end{matrix}\right. + H\,K = O\left\{\begin{matrix}C_2\,(Cl_2)\,H\,O\\K\end{matrix}\right. + Cl\,K$$

Dreifachchloressigsaures Kali. Kaliumhydrür. Zweifachchloressigsaures Kali. Chlorkalium.

Das gilt also für das erste Chloratom. Ebenso verhält es sich mit den beiden andern: durch zwei ähnliche doppelte Zersetzungen werden offenbar das zweifachchloressigsaure Salz, Wasser und Kalium — Kali, Chlorkalium und chloressigsaures Kali geben und das chloressigsaure Salz mit Wasser und Kalium — Kali, Chlorkalium und essigsaures Kali.

Es lässt sich übrigens auch die unmittelbare Bildung von essigsaurem Salz denken, indem man annimmt, dass sich der Austausch unmittelbar auf die drei Chloratome des dreifachchloressigsauren Kali erstrecke; man hat dann:

1) Die Anwendung von Kaliumamalgam statt reinen Kaliums bezweckt offenbar nur, die Einwirkung desselben zu mässigen.

$$3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 3\,K\,K = 3\,O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + 3\,H\,K.$$

$$O\left\{\begin{matrix}C_2\,(Cl_3)\,O\\K\end{matrix}\right. + 3\,H\,K = O\left\{\begin{matrix}C_2\,H_3\,O\\K\end{matrix}\right. + 3\,Cl\,K.$$

Dreifachchlor-essigsaures Salz. — Essigsaures Salz.

Es kommen auch Fälle vor, wo das metallische Zink den umgekehrten Austausch des Chlors gegen Wasserstoff und sonach die Regeneration der normalen Säuren bewirkt. Wir verdanken Kolbe[1] die Kenntniss mehrerer Thatsachen dieser Art. Wenn man nach Kolbe Zink zu dreifachchlormethylschwefliger Säure setzt, so löst sich das Metall unter Entwicklung von Wasserstoff auf und man erhält ein Gemenge von Chlorzink und zweifachchlormethylschwefligsaurem Zink. Der Process besteht demnach in zwei auf einander folgenden doppelten Zersetzungen:

$$O\left\{\begin{matrix}C\,(Cl_3)\,S\,O_2\\H\end{matrix}\right. + Zn\,Zn = O\left\{\begin{matrix}C\,(Cl_3)\,S\,O_2\\Zn\end{matrix}\right. + H\,Zn$$

Dreifachchlormethylschweflige Säure. — Dreifachchlormethylschwefligs. Zink.

$$O\left\{\begin{matrix}C\,(Cl_3)\,S\,O_2\\Zn\end{matrix}\right. + H\,Zn = O\left\{\begin{matrix}C\,H\,(Cl_2)\,S\,O_2\\Zn\end{matrix}\right. + Cl\,Zn$$

Dreifachchlormethylschwefligsaures Zink. — Zweifachchlormethylschwefligsaures Zink.

Man kann gleichfalls die zweifachchlormethylschweflige Säure durch Zink in chlormethylschwefligsaures Zink und die chlormethylschweflige Säure in methylschwefligsaures Zink umwandeln; jedoch erfolgt der Austausch des zweiten und namentlich des dritten Chloratoms mit mehr Schwierigkeit als der des ersten. Dieser Austausch lässt sich aber begünstigen und selbst vollständig machen durch Anwendung des Mörsers. So gelangt man dazu, das dreifachchlormethylschwefligsaure Kali in methylschwefligsaures umzuwandeln: man löst dasselbe in Wasser und zersetzt die neutrale Auflösung mittelst eines Stromes von zwei Bunsen'schen Elementen, zwei amalgamirte

1) Kolbe, Ann. der Chem. u. Pharm., LIV, 145.

Zinkplatten dienen als Electroden; die doppelte Zersetzung erfolgt ruhig und ohne Gasentwicklung.

§ 2486. Man kennt *brom-* und *jodgepaarte Säuren*, welche den chlorgepaarten in ihren Eigenschaften und ihrer Entstehungsweise ähnlich sind:

Bromanissäure	$C_8 H_7 Br O_3 = O$	$\left\{ \begin{array}{l} C_8 H_6 Br O_2 \\ H, \end{array} \right.$
Bromsalicylsäure	$C_7 H_5 Br O_3 = O$	$\left\{ \begin{array}{l} C_7 H_4 Br O_2 \\ H \end{array} \right.$
Zweifachbromsalicylsäure .	$C_7 H_4 Br_2 O_3 = O$	$\left\{ \begin{array}{l} C_7 H_3 Br_2 O_2 \\ H, \end{array} \right.$
Dreifachbromsalicylsäure .	$C_7 H_3 Br_3 O_3 = O$	$\left\{ \begin{array}{l} C_7 H_2 Br_3 O_2 \\ H, \end{array} \right.$
Jodpyromekonsäure . . .	$C_5 H_3 I O_3 = O$	$\left\{ \begin{array}{l} C_5 H_2 I O_2 \\ H. \end{array} \right.$

Diese Verbindungen entstehen durch Einwirkung des Broms, Brom- oder Chlorjods auf organische Säuren.

§ 2487. Die *nitrogepaarten Säuren* entstehen im Allgemeinen, wenn man gewisse organische Säuren in rauchender Salpetersäure oder in einem Gemenge von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure auflöst; es entsteht eine doppelte Zersetzung, in Folge deren ein Theil des Wasserstoffes dieser organischen Säuren durch das Radical $N O_2$ der Salpetersäure ersetzt wird:

$$O \left\{ \begin{array}{l} C_7 H_5 O \\ H \end{array} \right. + O \left\{ \begin{array}{l} N O_2 \\ H \end{array} \right. = O \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right. + O \left\{ \begin{array}{l} C_7 H_4 (N O_2) O \\ H \end{array} \right.$$

Benzoësäure. Nitrobenzoësäure.

Eine grosse Menge ein- oder zweiatomiger organischer Säuren verhalten sich so. Die bekanntesten nitrogepaarten Säuren sind:

Nitropropionsäure	$C_3 H_5 (N O_2) O_2 = O$	$\left\{ \begin{array}{l} C_3 H_4 (N O_2) O \\ H, \end{array} \right.$
Nitrobenzoësäure	$C_7 H_5 (N O_2) O_2 = O$	$\left\{ \begin{array}{l} C_7 H_4 (N O_2) O \\ H, \end{array} \right.$
Zweifachnitrobenzoësäure . .	$C_7 H_4 (N O_2)_2 O_2 = O$	$\left\{ \begin{array}{l} C_7 H_3 (N O_2)_2 O \\ H, \end{array} \right.$
Nitrosalicyl- oder Indigosäure .	$C_7 H_5 (N O_2) O_3 = O$	$\left\{ \begin{array}{l} C_7 H_4 (N O_2) O_2 \\ H, \end{array} \right.$
Nitrozimmetsäure	$C_9 H_7 (N O_2) O_2 = O$	$\left\{ \begin{array}{l} C_9 H_6 (N O_2) O \\ H, \end{array} \right.$
Nitrophtalsäure	$C_8 H_5 (N O_2) O_4 = O_2$	$\left\{ \begin{array}{l} C_8 H_3 (N O_2) O_2 \\ H_2. \end{array} \right.$

u. s. w.

Die Alkohole mit dem Radical $C_n H_{2n-7}$ liefern ähnliche nitrogepaarte Säuren durch Einwirkung der Salpetersäure:

Zweifachnitrophensäure	$C_6\,H_4\,(N\,O_2)_2\,O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_6\,H_3\,(N\,O_2)_2 \\ H, \end{matrix} \right.$
Dreifachnitrophensäure	$C_6\,H_3\,(N\,O_2)_3\,O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_6\,H_2\,(N\,O_2)_3 \\ H, \end{matrix} \right.$
Dreifachnitrokresylsäure	$C_7\,H_5\,(N\,O_2)_3\,O = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_7\,H_4\,(N\,O_2)_3 \\ H. \end{matrix} \right.$

Die organischen Säuren verändern bei ihrer Umwandlung in nitrogepaarte Säuren die Basicität nicht; die erwähnten Alkohole verhalten sich in dieser Beziehung wie einbasige Säuren.

Die nitrogepaarten Säuren sind gewöhnlich gelb oder gelblich und von bitterem Geschmack; selten sublimiren sie ohne Veränderung. Bei sehr starker Erhitzung zersetzen sie sich sehr oft mit Explosion; sie gleichen darin den Nitraten, welche bekanntlich in Berührung mit Kohle bei höherer Temperatur verpuffen. Man erhält selbst sehr heftige Verpuffungen beim Erhitzen der Kali- oder Natronsalze dieser nitrogepaarten Säuren oder auch ihrer Salze mit sehr leicht reducirbaren Metallbasen.

Mit sehr concentrirter Kalilauge erhitzt nehmen die nitrogepaarten Säuren gewöhnlich eine dunkel rothbraune Farbe an. In der Wärme mit einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd behandelt, entwickeln sie röthliche Dämpfe.

Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium greifen im Allgemeinen die nitrogepaarten Säuren an und verwandeln sie in andere Säuren; $N\,O_2$ der nitrogepaarten Säure wird dabei $N\,H_2$. So verwandelt sich Nitrobenzoësäure $C_7\,H_5\,(N\,O_2)\,O_2$ in die Säure $C_7\,H_5$ $(N\,H_2)\,O_2$, uneigentlich Benzaminsäure genannt, und diese durch salpetrige Säure in Oxybenzoësäure $C_7\,H_6\,O_3$, isomer der Salicylsäure und 1 Atom Sauerstoff mehr enthaltend als die Benzoësäure.

§ 2188. Die *schwefelgepaarten Säuren* aus organischen Substanzen mit Schwefelsäurehydrat oder wasserfreier Schwefelsäure. Diese Säure verhält sich zu den organischen Säuren ähnlich dem Chlor und der Salpetersäure, indem sie eine doppelte Zersetzung bewirkt, welche die Bildung einer gepaarten Säure zur Folge hat:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_7\,H_5\,O \\ H \end{matrix} \right. + O,\,S\,O_3 = O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + O,\,C_7\,H_4\,(S\,O_2)\,O$$

Benzoësäurehydrat. Wasserfreie Schwefelsäure. Wasserfreie Schwefelbenzoësäure.

$$= O_2 \left\{ \begin{matrix} C_7\,H_4\,(S\,O_2)\,O \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

Schwefelbenzoësäurehydrat.

oder:

$$O\left\{\begin{matrix}C_7 H_5 O\\ H\end{matrix}\right. + O_2\left\{\begin{matrix}S O_2\\ H_2\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. + O_2\left\{\begin{matrix}C_7 H_4 (S O_2) O\\ H_2\end{matrix}\right.$$

Benzoësäurehydrat. Schwefelsäurehydrat. Schwefelbenzoësäurehydrat.

Man sieht, dass die Einwirkung der Schwefelsäure auf die organische Säure dieselbe ist, wie die der Salpetersäure; nur, da das Radical Sulfuryl $S O_2$ das Aequivalent von H_2 ist, so folgt daraus, dass man in einer schwefelgepaarten Säure stets $S O_2$ an der Stelle eines Atoms Wasserstoff des Radicals der primitiven organischen Säure und zugleich des disponibeln Wasserstoffatoms des Typus Wasser hat, während in einer nitrogepaarten Säure diese beiden Wasserstoffatome durch $\left\{\begin{matrix}N O_2\\ H\end{matrix}\right.$, oder, was dasselbe ist, 1 Wasserstoffatom des Radicals der primitiven organischen Säure durch $N O_2$ ersetzt ist. Dies erklärt, warum *die Basicität der nitrogepaarten* (chlor- und bromgepaarten) *Säuren jederzeit dieselbe ist, wie die der organischen Säuren, denen sie entsprechen, während die schwefelgepaarten Säuren eine andere Basicität haben:* so ist z. B. die Nitrobenzoësäure (auch die Chlor- und Brombenzoësäure) einbasig wie die Benzoësäure, während die Schwefelbenzoësäure zweibasig ist.

Dieselben Basicitätsverhältnisse zeigen sich zwischen den zweibasigen organischen Säuren und ihren schwefelgepaarten Derivaten: die Bernsteinsäure ist zweibasig, die Schwefelbernsteinsäure dreibasig.

Die Schwefelsäure liefert gleichfalls gepaarte Derivate durch ihre Einwirkung auf gewisse Kohlenwasserstoffe (Benzin, Naphthalin, Cumen, Cymen u. s. w.),

Schwefelphenylige, phenylschweflige oder Sulfobenzidinsäure . . . . $C_6 H_6 S O_3 = O\left\{\begin{matrix}C_6 H_5 (S O_3)\\ H,\end{matrix}\right.$

Sulfonaphthalin- oder naphthylschweflige Säure $C_{10} H_8 S O_3 = O\left\{\begin{matrix}C_{10} H_7 (S O_2)\\ H.\end{matrix}\right.$

Allein die schwefelgepaarten Säuren dieser Art sind einbasig; nur in dem Falle sind sie zweibasig, wo ihr Radical zweimal Sulfuryl $S O_2$ enthält:

Zweifachschwefelnaphthalinsäure $C_{10} H_8 S_2 O_6 = O_2\left\{\begin{matrix}C_{10} H_6 (S O_2)_2\\ H.\end{matrix}\right.$

Endlich sind auch schwefelgepaarte Säuren bekannt, welche den organischen Basen (Azotiden) entsprechen; diese Arten von Säuren gehören zu der Classe, welche speciell mit dem Namen Amidsäuren bezeichnet sind:

Sulfaminsäure . . . . $H_3 N S O_3 = O \left\{ \begin{matrix} N H_2 (SO_2) \\ H, \end{matrix} \right.$

Sulfanyl- oder Phenylsulfaminsäure . . $C_6 H_7 N S O_3 = O \left\{ \begin{matrix} N (C_6 H_5) H (SO_2) \\ H. \end{matrix} \right.$

Sulfonaphthalin- oder Naphthylsulfaminsäure . . . . $C_{10} H_9 N S O_3 = O \left\{ \begin{matrix} N (C_{10} H_7) H (SO_2) \\ H \end{matrix} \right.$

Die schwefelgepaarten Säuren sind im Allgemeinen leicht löslich in Wasser und liefern mit Basen ebenso lösliche Salze. Sie fällen nicht wie die Schwefelsäure die Barytsalze als schwefelsauren Baryt. Man benützt diese Eigenschaft, um die überschüssige Schwefelsäure abzuscheiden, wenn man sie unmittelbar aus letzterer Säure darstellt: wenn man das Product der Einwirkung mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt sättigt, erhält man unlöslichen schwefelsauren Baryt und ein lösliches Barytsalz der schwefelgepaarten Säure.

Die schwefelgepaarten Säuren sind nicht ohne Zersetzung flüchtig; sie liefern bei der trocknen Destillation unter andern Producten schweflige Säure.

Jeder schwefelgepaarten Säure entspricht wahrscheinlich ein Chlorverbindung. (Das Chlorid der schwefelphenyligen Säure erhält man mittelst eines Salzes dieser Säure und Phosphorylchlorür.)

Die schwefelgepaarten Säuren nähern sich den sauren schwefelsauren Aetherarten (Schwefelweinsäuren) rücksichtlich der Zusammensetzung und Bildungsweise; doch mit dem Unterschiede, dass in letzteren das Radical Sulfuryl von neuem durch doppelte Zersetzung ausgetauscht werden kann, so dass andere Aether oder Alkoholderivate entstehen, während bei den von organischen Säuren und Kohlenwasserstoffen abstammenden ein ähnlicher rückschreitender Austausch noch nicht bewirkt werden konnte.

Man kennt auch eine gewisse Anzahl schwefelgepaarter Säuren, welche Chlor, Brom oder Nitryl enthalten:

Nitrophenylschweflige od. Nitroschwefelbenzidinsäure . . . . . . $C_6 H_5 N S O_5 = O \left\{ \begin{matrix} C_6 H_4 (NO_2) (SO_2) \\ H \end{matrix} \right.$

Dreifachchlorschwefelnaphthalinsäure $C_{10} H_5 Cl_3 S O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_{10} H_4 (Cl_3) (SO_2) \\ H \end{matrix} \right.$

Zweifachbromschwefelnaphthalinsäure $C_{10} H_6 Br_2 S O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_{10} H_5 (Br_2) (SO_2) \\ H. \end{matrix} \right.$

§ 2489. Die *Amidsäuren* oder *amidgepaarten Säuren* [b]ilden eine eigene Classe gepaarter Säuren mit dem Radical Ammo[n]ium, dessen Wasserstoff, statt durch ein positives Radical, wie in [d]en Amid- oder Ammoniakbasen (§ 2467), durch ein negatives Radi[ca]l ersetzt ist.

Homologe Amidsäuren mit dem Radical $NH_2(C_n H_{2n-4} O_2)$.

Oxaminsäure . .	$C_2 H_3 NO_3 = O$	$\left\{ \begin{matrix} NH_2 (C_2 O_2) \\ H, \end{matrix} \right.$
Succinaminsäure .	$C_4 H_7 NO_3 = O$	$\left\{ \begin{matrix} NH_2 (C_4 H_4 O_2) \\ H, \end{matrix} \right.$
Sebaminsäure . .	$C_{10} H_{19} NO_3 = O$	$\left\{ \begin{matrix} NH_2 (C_{10} H_{16} O_2) \\ H. \end{matrix} \right.$

Verschiedene Amidsäuren.

Aspartsäure . . .	$C_4 H_7 NO_4 = O$	$\left\{ \begin{matrix} NH_2 (C_4 H_4 O_3) \\ H, \end{matrix} \right.$
Tartraminsäure . .	$C_4 H_7 NO_5 = O$	$\left\{ \begin{matrix} NH_2 (C_4 H_4 O_4) \\ H, \end{matrix} \right.$
Comenaminsäure .	$C_6 H_5 NO_4 = O$	$\left\{ \begin{matrix} NH_2 (C_6 H_2 O_3) \\ H, \end{matrix} \right.$
Phthalaminsäure .	$C_8 H_7 NO_3 = O$	$\left\{ \begin{matrix} NH_2 (C_8 H_4 O_2) \\ H, \end{matrix} \right.$
Camphoraminsäure .	$C_{10} H_{17} NO_3 = O$	$\left\{ \begin{matrix} NH_2 (C_{10} H_{14} O_2) \\ H. \end{matrix} \right.$

Jede Amidsäure entspricht einer Normalsäure: die Oxaminsäure [de]r Oxalsäure, die Succinaminsäure der Bernsteinsäure u. s. w.

Die Amidsäuren entstehen: durch Einwirkung der Wärme auf die [sau]ren Ammoniaksalze der zweibasigen Säuren,

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 O_2 \\ H \\ NH_4 \end{matrix} \right. - H_2 O = O \left\{ \begin{matrix} NH_2 (C_2 H_2) \\ H; \end{matrix} \right.$$

Zweifachoxalsaures Ammoniak. Oxaminsäure.

[dur]ch Einwirkung des wässrigen Ammoniaks auf die zusammenge[se]tzten Aether, während zugleich primäre Diamide (z. B. Sebamin[sä]ure) entstehen; durch Kochen gewisser primärer Diamide mit [Säu]ren oder Mineralbasen,

$$N_2 \left\{ \begin{matrix} C_4 H_4 O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. + H_2 O = O \left\{ \begin{matrix} NH_2 (C_4 H_4 O_3) + NH_3 \\ H; \end{matrix} \right.$$

Asparagin. Aspartsäure.

durch Einwirkung von Ammoniakgas auf die Anhydride,

$$O, C_{10}H_{14}O_2 + 2\,NH_3 = O\left\{\begin{matrix} NH_2\,(C_{10}H_{14}O_2) \\ NH_4; \end{matrix}\right.$$

Campheranhydrid. Camphoraminsaures Ammoniak.

durch Kochen der secundären Amide der zweibasigen Säuren (Imide).

$$N\left\{\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right. + H_2\,O = O\left\{ NH_2\,(C_4\,H_4\,O_2).\right.$$

Succinimid. Succinaminsäure.

Die Amidsäuren, welche den zweibasigen Säuren entsprechen, bilden mit den Metallen einbasige Salze, im Allgemeinen weit löslicher als die Salze derselben Base mit diesen zweibasigen Säuren:

Oxaminsaurer Baryt $O\left\{\begin{matrix} NH_2\,(C_2\,O_2) \\ Ba. \end{matrix}\right.$

Die meisten Amidsäuren verlieren Wasser bei höherer Temperatur und verwandeln sich in Imide (secundäre Imide mit zweiatomigem Radical),

$$O\left\{\begin{matrix} NH_2\,(C_{10}H_{14}O_2) \\ H \end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix} C_{10}H_{14}O_2 \\ H \end{matrix}\right. + H_2\,O.$$

Camphoraminsäure. Camphorimid.

Mit Mineralsäuren oder Basen gekocht, binden die Amidsäuren Wasser und bilden saure Ammoniaksalze; diese Umwandlung erfolgt schon bei vielen Amidsäuren durch blosses Kochen ihrer wässrigen Lösung:

$$O\left\{\begin{matrix} NH_2(C_2O_2) \\ H \end{matrix}\right. + H_2O = O_2\left\{\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ H \\ N\,H_4 \end{matrix}\right.$$

Oxaminsäure. Zweifachoxalsaures Ammoniak.

Es giebt auch Amidsäuren, worin drei Atome Wasserstoff des Ammonium durch ein zweiatomiges und einatomiges negatives Radical ersetzt sind. Man erhält sie durch Kochen der tertiären Amide mit Ammoniak (Chiozza und Gerhardt):

$$N\left\{\begin{matrix} C_4\,H_4\,O_2 \\ C_6\,H_5\,S\,O_2 \end{matrix}\right. + H_2\,O = O\left\{\begin{matrix} N\,(C_4\,H_4\,O_2)\,(C_6\,H_5\,SO_2)\,H \\ H \end{matrix}\right.$$

Succinyl- und Sulfophenyl-Azotid. Succinyl-Sulfophenylaminsäure.

§ 2490. Es giebt noch eine Art von Amidsäuren, worin der Wasserstoff des Radicals Ammonium durch ein Alkoholradical und ein Säureradical zugleich ersetzt ist; sie entsprechen den sauren Salzen der organischen Basen (gebildet durch zweibasige Säuren). Diese *Alkalamidsäuren* sind den zusammengesetzten Aetherarten der Amidsäuren isomer, welche den Ammoniaksalzen entsprechen (so ist z. B. die Aethyloxaminsäure isomer dem oxaminsauren Aethyl).

Verschiedene Alkalamidsäuren.

Aethylcarbonaminsäure	$C_3 H_7 NO_2 = O$	$\left\{ \begin{matrix} N (C_2H_5) H (CO) \\ H \end{matrix} \right.$
Methyloxaminsäure	$C_3 H_5 NO_3 = O$	$\left\{ \begin{matrix} N (C H_3) H (C_2O_2) \\ H \end{matrix} \right.$
Phenylcarbonamin- od. Anthranilsäure	$C_7 H_7 NO_2 = O$	$\left\{ \begin{matrix} N (C_6H_5) H (CO) \\ H \end{matrix} \right.$
Phenyloxamin- oder Oxanilsäure .	$C_8 H_7 NO_3 = O$	$\left\{ \begin{matrix} N (C_6H_5) H (C_2O_2) \\ H \end{matrix} \right.$
Phenylsuccinaminsäure	$C_{10} H_{11} NO_3 = O$	$\left\{ \begin{matrix} N (C_6H_5) H (C_4H_4O_2) \\ H \end{matrix} \right.$
Phenylcampboraminsäure	$C_{16} H_{21} NO_3 = O$	$\left\{ \begin{matrix} N (C_6H_5) H (C_{10}H_{14}O_2) \\ H. \end{matrix} \right.$

die Alkalamidsäuren entstehen durch die Einwirkung der Wärme auf die sauren Salze der organischen Basen,

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 O_2 \\ N (CH_3) H_3 \\ H \end{matrix} \right. - H_2O = O \left\{ \begin{matrix} N (CH_3) H (C_2O_2) \\ H \end{matrix} \right.$$

Zweifachoxalsaures Methylamin. — Methyloxaminsäure.

durch die Einwirkung organischer Basen auf die zweibasigen Säuren, oder ihrer Anhydride:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} N (C_6H_5) H (C_2O_2) \\ N (C_6H_5) H_3 \end{matrix} \right.$$

Oxalsäure. — 2 Atome Anilin. — Phenyloxaminsaures Anilin.

durch die Einwirkung von schwachem Ammoniak auf die indifferenten Amide,

$$N \left\{ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_{14}O_2 \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} N (C_6H_5) H (C_{10}H_{14}O_2) \\ NH_4 \end{matrix} \right.$$

Phenyl-Camphorimid. — Ammoniumhydrat. — Phenylcamphoraminsaures Ammoniak.

Diese Alkalamidsäuren bilden einbasige Metallsalze. Gewisse Phenylamidsäuren verlieren durch Einwirkung der Wärme Wasser, indem sie indifferente tertiäre Amide (Anile) bilden; starke Lösungen der Mineralalkalien zersetzen sie beim Erhitzen in Anilin und zweibasige Säure.

Es giebt auch Alkalamidsäuren, worin die vier Atome Wasserstoff des Ammonium durch ein dreiatomiges Säureradical und durch ein Alkoholradical ersetzt sind:

Phenylcitramin- oder Citranilsäure . . $C_{12}H_{11}NO_5 = O \left\{ \begin{array}{l} N(C_6H_5)(C_6H_5O_4) \\ H \end{array} \right.$

Phenylaconitamin- oder Aconitomonanilsäure . . . . $C_{12}H_9NO_4 = O \left\{ \begin{array}{l} N(C_6H_5)(C_6H_3O_3)H \\ H. \end{array} \right.$

Folgender Körper verdient gleichfalls der Erwähnung:

Phenylcitrobiamin- oder Citrobianilsäure . . . . . . , . . . $C_{18}H_{18}N_2O_5 = O \left\{ \begin{array}{l} N_2(C_6H_5)_2(C_6H_5O_4)H \\ H. \end{array} \right.$

Diese Alkalamidsäure stammt von Diammoniumhydrat (S. 658).

§ 2491. Nach dem Sinn, welchen wir mit den chemischen Formeln verbinden, ist es einleuchtend, dass jede organische Säure, deren nächste Metamorphosen man kennt, mit demselben Recht als gepaart betrachtet werden kann, wie die Amidsäuren oder die Säuren, welche durch Einwirkung des Chlors, Broms, der Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. auf organische Substanzen entstehen, wenn man anders bei Entwicklung der Formeln die Regel beobachtet, welcher die Aequivalente der gepaarten Radicale unterworfen sind (§ 2462).

Man weiss z. B., dass alle einbasigen fetten Säuren mit dem Radical $C_n H_{2n-1} O$ sich in Kohlensäure und Verbindungen des Alkoholradicals zu zersetzen vermögen. So kann die Essigsäure in Methylhydrür, Methylmethylür u. s. w. übergehen; diese Umwandlungen lassen die Essigsäure als Carbomethylsäure, d. h. als eine Säure betrachten, deren Radical durch Aufnahme der Radicale Carbonyl CO und Methyl CH_3 gepaart ist:

Essigsäure $O \left\{ \begin{array}{l} CO(CH_3) \\ H. \end{array} \right.$

So formulirt, ist die Essigsäure für die Kohlensäure, was die methylschweflige Säure für die Schwefelsäure:

Methylschweflige Säure oder Methyldithionsäure $O \left\{ \begin{array}{l} SO_2(CH_3) \\ H. \end{array} \right.$

Ich sagte schon (S. 645), dass man die Essigsäure auch formuliren könnte, als ein Radical enthaltend, welches aus dem Radical Sauerstoff O und dem Radical des Essigsäurealdehyds C_2 H_3 gepaart ist.

Auch vermöge ihrer Umwandlung in Benzoësäure und Essigsäure (Chiozza) kann man die Zimmetsäure darstellen als ein Radical enthaltend, welches durch Substitution des Radicals Benzoïl $C_7 H_5 O$ für den Wasserstoff des Radicals $C_2 H_3$ des Essigsäurealdehyds oder auch ein Radical welches durch Substitution des Radicals Acetyl $C_2 H_3$ O für den Wasserstoff des Radicals $C_7 H_5$ des Benzoësäurealdehyds gepaart ist:

$$\text{Zimmetsäure} = O \left\{ \begin{array}{l} C_2 H_3 \, (C_7 H_5 O) \\ H \end{array} \right.$$

$$= O \left\{ \begin{array}{l} C_7 H_4 \, (C_2 H_3 O) \\ H. \end{array} \right.$$

Ich will auf diese Formeln, die keines Commentars bedürfen, nicht bestehen. Ich gebe sie blos, um zu constatiren, dass die sogenannten gepaarten oder copulirten Säuren keine eigenthümlichen Körper sind, verschieden von jenen Säuren, denen man diese Benennung nicht giebt. Eine Säure könnte nicht in absolutem Sinne eine gepaarte genannt werden; *sie ist nur in Beziehung zu gewissen andern Körpern gepaart, welche sie erzeugen, oder von denen sie erzeugt werden kann.* Bald erfolgen diese Umwandlungen leicht, bald erfordern sie besondere, oder selbst ausnahmsweise Bedingungen; allein es giebt keine genauen Grenzen zwischen beiden Arten der Umwandlung. Alkohol, Essigsäure und alle Körper, deren nächste Umwandlungen bekannt sind, sind eben so wohl gepaarte Körper als Nitrobenzoësäure oder Arsenäthyloxyd.

§ 2492. *Anhydride.* Die Substitution von einem oder zwei Säureradicalen für allen Wasserstoff in einem oder mehreren Atomen Wasser giebt Anhydride oder wasserfreie Säuren. Diese sind für die Säurehydrate, was die einfachen Aether für die Alkohole.

Die Anhydride sind ohne Einwirkung auf Lackmus; in Berührung mit Wasser binden sie mehr oder weniger rasch dessen Elemente, um sich in Säuren umzuwandeln. In Berührung mit Ammoniak liefern sie neutrale Amide oder amidsaure Ammoniaksalze.

Man theilt die Anhydride in ein-, zwei- und dreibasige, je nachdem sie durch Bindung von Wasser eine ein-, zwei- oder dreibasige Säure bilden.

α. Anhydride der einbasigen Säuren.

Anhydrid der unterchlorigen Säure (2 Vol.) . . . $Cl_2\,O = O \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$

Anhydrid der Salpetersäure . . . . $N_2\,O_5 = O \left\{ \begin{matrix} N\,O_2 \\ N\,O_2 \end{matrix} \right.$

Anhydrid der Essigsäure (2 Volume) . . . . $C_4\,H_6\,O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix} \right.$

Anhydrid der Buttersäure . . . . $C_8\,H_{14}\,O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_4\,H_7\,O \\ C_4\,H_7\,O \end{matrix} \right.$

Anhydrid der Baldriansäure . . . . . . $C_{10}\,H_{18}\,O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_5\,H_9\,O \\ C_5\,H_9\,O \end{matrix} \right.$

Anhydrid der Pelargonsäure . . . . . $C_{18}\,H_{34}\,O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_9\,H_{17}\,O \\ C_9\,H_{17}\,O \end{matrix} \right.$

Anhydrid der Angelicasäure . . . . . . $C_{10}\,H_{14}\,O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_5\,H_7\,O \\ C_5\,H_7\,O \end{matrix} \right.$

Anhydrid der Benzoësäure . . . . . . $C_{14}\,H_{10}\,O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_7\,H_5\,O \\ C_7\,H_5\,O \end{matrix} \right.$

Anhydrid der Cuminsäure . . . . . . $C_{20}\,H_{22}\,O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_{10}\,H_{11}\,O \\ C_{10}\,H_{11}\,O \end{matrix} \right.$

Anhydrid der Zimmetsäure . . . . . . $C_{18}\,H_{14}\,O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_9\,H_7\,O \\ C_9\,H_7\,O \end{matrix} \right.$

Anhydrid der Salicylsäure . . . . . . $C_{14}\,H_{10}\,O_5 = O \left\{ \begin{matrix} C_7\,H_5\,O_2 \\ C_7\,H_5\,O_2. \end{matrix} \right.$

Bisweilen sind zwei Atome Wasserstoff des Typus Wasser durch zwei verschiedene Radicale ersetzt (*Gemischte Anhydride*).

Essigbenzoësaures Anhydrid . . . . . . $C_9\,H_8\,O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_7\,H_5\,O \end{matrix} \right.$

Cuminoenanthylsaures Anhydrid . . . . $C_{17}\,H_{24}\,O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_{10}\,H_{11}\,O \\ C_7\,H_{13}\,O \end{matrix} \right.$

Baldrian-angelicasaures Anhydrid . . . . $C_{10}\,H_{16}\,O_3 = O \left\{ \begin{matrix} C_5\,H_9\,O \\ C_5\,H_7\,O \end{matrix} \right.$

Die Anhydride der einbasigen organischen Säuren entstehen durch Einwirkung der Chlorsäuren auf die alkalischen Salze der entsprechenden Säuren:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ K \end{matrix} \right. + Cl,\,C_2H_3\,O = O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix} \right. + Cl\,K;$$

Essigsaures Kali. — Chloracetyl. — Essigsäureanhydrid.

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ K \end{matrix} \right. + Cl,\,C_7H_5\,O = O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_7\,H_5\,O \end{matrix} \right. + Cl\,K$$

Essigsaures Kali. — Chlorbenzoïl. — Essigbenzoësäureanhydrid.

Man kann auch, um die Anhydride zu erhalten, Phosphoroxychlorür (Proto- oder Perchlorür) auf die alkalischen Salze der ent-

sprechenden Säuren einwirken lassen; die Einwirkung erfolgt demnach in zwei Abtheilungen:

$$O\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_3\\K_3\end{matrix}\right. + Cl_3, PO = O_3\left\{\begin{matrix}PO\\K_3\end{matrix}\right. + Cl_3, (C_2H_3O)_3$$

3 Atome essigsaures Kali. — Chlorphosphoryl. — Phosphorsaures Kali. — 3 Atome Chloracetyl.

$$O_3\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_3\\K_3\end{matrix}\right. + Cl_3, (C_2H_3O)_3 =$$

3 Atome essigsaures Kali. — 3 Atome Chloracetyl.

$$O_3\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_3\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\right. + Cl_3K_3$$

3 Atome Essigsäureanhydrid. — 3 Atome Chlorkalium.

Die Anhydride der einbasigen organischen Säuren sind flüssig oder fest; wenn sie nur einerlei Radical enthalten, sind sie gewöhnlich ohne Zersetzung flüchtig. Die Anhydride mit zwei verschiedenen Radicalen zersetzen sich in der Hitze in die Anhydride derselben Radicale:

$$O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right.$$

Essigbenzoësaüre-Anhydrid. — Essigbenzoësaüre-Anhydrid. — Essigsäureanhydrid. — Benzoësäureanhydrid.

Die Anhydride der einbasigen organischen Säuren sind in Wasser schwer oder nicht auflöslich und verwandeln sich darin mehr oder weniger rasch in Säuren; die Alkalien bewirken diese Umwandlung schnell.

$$O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right.$$

Essigsäureanhydrid. — Essigsäure. — Essigsäure.

Die Wirkung des Wassers ist dieselbe, wenn die Anhydride zwei verschiedene Radicale enthalten:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_7 M_5 O \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ H \end{matrix} \right.$$

Essigbenzoë-säureanhydrid. Essigsäure. Benzoësäure.

Aether löst die Anhydride unverändert; Alkohol auch, bildet aber allmälig zusammengesetzte Aether:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right. + 2\, O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + 2\, O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right.$$

Benzoësäure-anhydrid. Alkohol. Benzoësaures Aethyl.

In Berührung mit Ammoniak liefern die Anhydride der einbasigen organischen Säuren ein neutrales Amid:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right. + 2\, N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + 2\, N \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

Benzoësäure-anhydrid. Benzamid.

Das Phosphorsuperchlorid wandelt die einbasigen Anhydride in Chlorsäuren um; das Supersulfid des Phosphors verwandelt sie in Schwefelsäuren.

β. Anhydride der zweibasigen Säuren.

Kohlensäureanhydrid	$C O_2 = O, C O$
Schwefelsäureanhydrid	$S O_3 = O, S O_2$
Chromsäureanhydrid	$Cr O_3 = O, Cr_2 O_2$
Bernsteinsäureanhydrid . . .	$C_4 H_4 O_3 = O, C_4 H_4 O_2$
Milchsäureanhydrid	$C_6 H_{10} O_5 = O \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 O_2 \\ C_3 H_5 O_2 \end{matrix} \right.$
Phtalsäureanhydrid	$C_8 H_4 O_3 = O, C_8 H_4 O_2$
Camphersäureanhydrid . .	$C_{10} H_{14} O_3 = O, C_{10} H_{14} O_2$
Fumar- oder Aepfelsäureanhydrid	$C_4 H_2 O_3 = O, C_4 H_2 O_2$
Weinsäureanhydrid	$C_4 H_4 O_5 = O, C_4 H_4 O_4$
Pyrocitron- (Itacon- oder Citracon) säureanhydrid	$C_5 H_4 O_3 = O, C_5 H_4 O_2$

Die Anhydride der zweibasigen organischen Säuren entstehen durch unmittelbare Entwässerung derselben entweder durch Erhitzen oder durch wasserfreie Phosphorsäure:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_4 H_4 O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. - H_2 O = O, C_4 H_4 O_2$$

Bernsteinsäure. Bernsteinsäure-anhydrid.

Bisweilen erhält man sie auch durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die Säurehydrate:

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} C_4 H_4 O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. + Cl_3, \ P\,Cl_2 = \frac{O, C_4 H_4 O_2}{2\,Cl\,H} + Cl_3\,P\,O.$$

Bernsteinsäure. — Bernsteinsäureanhydrid plus Chlorwasserstoffsäure.

Sie sind wenig oder nicht in Wasser auflöslich und verwandeln sich in Berührung mit Wasser mehr oder weniger schnell in Hydrate.

In alkoholischer Lösung liefern sie bei Berührung mit Ammoniak die Ammoniumsalze der entsprechenden Amidsäuren:

$$O, C_{10} H_{14} O_2 + 2\,N\,H_3 = O \left\{ \begin{matrix} N\,H_2\,(C_{10} H_{14} O_2) \\ N\,H_4 \end{matrix} \right.$$

Camphersäureanhydrid. — Campheramidsaures Ammonium.

Diese Eigenschaft unterscheidet die organischen Anhydride der zweibasigen Säuren von den Anhydriden, welche den einbasigen Säuren entsprechen.

γ. Anhydride der dreibasigen Säuren. Man hat noch kein Anhydrid erhalten, welches einer dreibasigen organischen Säure entspricht; von den mineralischen Anhydriden wären folgende zu erwähnen:

Phosphorigesäureanhydrid . .	$P_2 O_3 = O_3 \left\{ \begin{matrix} P \\ P \end{matrix} \right.$
Phosphorsäureanhydrid . .	$P_2 O_5 = O_3 \left\{ \begin{matrix} P\,O \\ P\,O \end{matrix} \right.$
Borsäureanhydrid	$B_2 O_3 = O_3 \left\{ \begin{matrix} B \\ B. \end{matrix} \right.$

Indifferente Oxyde.

§ 2493. *Sauerstoffsalze.* Wenn der Wasserstoff eines oder mehrerer Wasseratome zugleich durch das Radical einer Metallbase und das einer Säure ersetzt ist, so hat man ein Sauerstoffsalz.

Die meisten Sauerstoffsalze entstehen durch doppelte Zersetzung, entweder einer Basis und einer Säure oder einer Basis und eines Salzes, oder einer Säure und eines Salzes, oder von zwei Salzen:

$$O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}K\\NO_2\end{matrix}\right.;$$

Kali (Kaliumwasserstoffoxyd). Salpetersäure (Nitrylwasserstoffoxyd). Salpetersaures Kali (Nitrylkaliumoxyd).

$$O\left\{\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}H\\C_7H_5O\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}Ca\\C_7H_5O\end{matrix}\right.$$

Kalk (Calciumoxyd). Benzoësäure (Benzoïlwasserstoffoxyd).

Man sieht demnach, dass jedem Sauerstoffsalz stets eine Basis und eine Säure entspricht; nach der alten Ansicht betrachtet man alle Sauerstoffsalze als Verbindungen von Basis und Säure, indem man sie sich so vorstellen kann:

Essigsaures Kupfer . . . $2\,O\left\{\begin{matrix}Cu\\C_2H_3O\end{matrix}\right. = (C_4H_6O_2)\,O + (Cu_2)\,O.$

Schwefelsaurer Baryt . . $O_2\left\{\begin{matrix}Ba_2\\SO_2\end{matrix}\right. = (SO_2)\,O + (Ba_2)\,O.$

Phosphorigsaures Blei . . $2\,O_3\left\{\begin{matrix}PC_3\\P\end{matrix}\right. = (P_2)\,O_3 + (PC_2)\,O.$

Jedes Sauerstoffsalz ist offenbar durch zwei Radicale charakterisirt, welche es enthält, oder, was auf dasselbe hinauskommt, durch die Säure und Basis, welche ihm entsprechen.

Wenn eine Basis oder Säure so auf ein Salz einwirkt, dass ein neues Salz entsteht, oder zwei auf einander wirken, so dass zwei andere Salze entstehen, so erfolgt eine doppelte Zersetzung wie bei gegenseitiger Einwirkung von Basis und Säure. Man hat:

$$O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Cu\\NO_2\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}Cu\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}K\\NO_2\end{matrix}\right.$$

Kali (Kaliumwasserstoffoxyd). Salpetersaures Kupfer (Nitrylkupferoxyd). Kupferhydrat (Kupferwasserstoffoxyd). Salpetersaures Kali (Nitrylkaliumoxyd).

$$O\left\{\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Na\\C_7H_5O\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}H\\C_7H_5O\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Na\\NO_2\end{matrix}\right.$$

Salpetersäure (Nitrylwasserstoffoxyd). Benzoësaures Natron (Benzoïlnatriumoxyd). Benzoësäure (Benzoïlwasserstoffoxyd). Salpetersaures Natron (Nitrylnatriumoxyd).

$$O\left\{\begin{matrix}Na\\ C_7\,H_5\,O\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Ag\\ N\,O_2\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}Ag\\ C_7\,H_5\,O\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Na\\ N\,O_2.\end{matrix}\right.$$

Benzoësaures Natron (Benzoïlnatriumoxyd).	Salpetersaures Silber (Nitrylsilberoxyd).	Benzoësaures Silber (Benzoïlsilberoxyd).	Salpetersaures Natron (Nitrylnatriumoxyd).

Diese doppelten Zersetzungen treten im Allgemeinen unter folgenden von Berthollet beobachteten Bedingungen ein, welche wir folgendermassen in unser System übersetzen:

1. Ein Salz geht eine doppelte Zersetzung mit einer Basis, einer Säure oder einem andern Salz ein, wenn der Austausch der Radicale Veranlassung geben kann zur Bildung einer Basis, einer Säure oder eines Salzes, welche in Wasser *unauflöslich* oder schwerer löslich als die angewendeten Substanzen sind. (Das Kali fällt die Kupfersalze; der Baryt die schwefelsauren Salze; die Salpetersäure fällt die benzoësauren Salze; die Schwefelsäure die Barytsalze; der salpetersaure Baryt das schwefelsaure Natron.)

2. Ein Salz geht eine doppelte Zersetzung mit einer Basis, Säure oder einem andern Salze ein, wenn der Austausch der Radicale Veranlassung geben kann zur Bildung einer Basis, einer Säure oder eines Salzes, welche *flüchtiger* oder *weniger beständig* bei der Temperatur sind, bei welcher man arbeitet, als die angewendeten Körper. (Die Schwefelsäure zersetzt die essigsauren Salze, das Kali die Salze des Ammonium; das schwefelsaure Kali zersetzt das kohlensaure Ammonium.)

Es ist offenbar, dass die *Temperatur*, bei welcher die Körper zusammenkommen, von grossem Einfluss auf die gegenseitige Einwirkung der Basen, Säuren und Salze ist, da die Auflöslichkeit, Flüchtigkeit und Beständigkeit der einen und der andern derselben vollkommen untergeordnet sind. Eben so ist es mit der *Masse* der Körper, welche in Wirkung treten; ein Körper wird nicht durch eine kleine Menge eines andern angegriffen, welcher dagegen wohl darauf einwirkt, wenn er in grossem Ueberschuss wirkt.

Man nimmt im Allgemeinen an, dass die doppelte Zersetzung stets zwischen zwei in Wasser gelösten Salzen eintritt, selbst, wenn kein Niederschlag entsteht. Dieser Fall kann wirklich vorkommen; denn, wenn man z. B. Eisenchloridlösung mit einer Auflösung von

essigsaurem Natron versetzt, so nimmt die Flüssigkeit alsbald die charakteristische braune Färbung an und Schwefelwasserstoff, welcher Eisenchlorid nicht fällte, bildet einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen in dem Gemenge der beiden Salze. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass beim Versetzen eines Salzes mit einer Säure, einer Basis oder einem andern Salze in wässriger Lösung oft ein Austausch der Radicale, wenigstens ein theilweiser eintreten kann, welcher durch keine äusserliche Erscheinung angezeigt wird.

§ 2494. Man unterscheidet die Salze nach den Verhältniss der beiden Radicale, welche sie enthalten, in *Neutralsalze*, *saure* oder *Uebersalze* und in *basische* oder *Untersalze*.

Mit dem entsprechenden Säurehydrat verglichen, stellt ein *Neutralsalz* dieses Säurehydrat dar, worin der basische Wasserstoff vollständig durch sein Aequivalent eines positiven Radicals d. h. des Radicals einer Metallbase ersetzt ist:

$$O \left\{ \begin{matrix} H \\ C_2H_3O \end{matrix} \right. \quad — \quad O \left\{ \begin{matrix} Na \\ C_2H_3O; \end{matrix} \right.$$

Essigsäure. — Neutrales essigsaures Natron.

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right. \quad — \quad O_2 \left\{ \begin{matrix} Na_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right.$$

Schwefelsäure. — Neutrales Schwefelsaures Natron.

$$O_3 \left\{ \begin{matrix} Na_3 \\ C_6H_5O_4 \end{matrix} \right. \quad — \quad O_3 \left\{ \begin{matrix} Na_3 \\ C_6H_5O_4. \end{matrix} \right.$$

Citronsäure. — Neutrales citronsaures Natron.

Ein *saures Salz* ist das Neutralsalz plus der entsprechenden Säure, oder, was auf dasselbe herauskommt, es ist die Säure, deren basischer Wasserstoff nur theilweise durch das positive Radical ersetzt ist:

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} K \\ H \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} H \\ C_2H_3O \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} K \\ C_2H_3O; \end{matrix} \right.$$

Zweifachessigsaures Kali. — Essigsäure. — Neutrales essigsaures Kali.

$$O_3 \left\{ \begin{matrix} K_2 \\ (C_2H_3O)_4 \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} \right. + 2\,O \left\{ \begin{matrix} K \\ C_2H_3O \end{matrix} \right. ;$$

Wasserfreies zweifach essigsaures Kali. — Wasserfreie Essigsäure. — Neutrales essigsaures Kali.

$$2\,O_2 \left\{ \begin{matrix} Na \\ H \\ SO_2 \end{matrix} \right. = O_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} Na_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right.$$

Zweifach schwefelsaures Natron. — Schwefelsäure. — Neutrales schwefelsaures Natron.

$$3\,O_3 \left\{ \begin{matrix} Na \\ H_2 \\ C_6H_5O_4 \end{matrix} \right. = 2\,O_3 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ C_6H_5O_4 \end{matrix} \right. + O_3 \left\{ \begin{matrix} Na_3 \\ C_6H_5O_4 \end{matrix} \right.$$

Saures citronsaures Natron. — Citronsäure. — Neutrales citronsaures Natron.

Ein *basisches Salz* ist das Neutralsalz plus der entsprechenden Base:

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} Pb_3 \\ C_2H_3O \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} Pb \\ Pb \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} Pb \\ C_2H_3O \end{matrix} \right. ;$$

Basisch essigsaures Blei. — Bleioxyd. — Neutrales essigsaures Blei.

$$O_3 \left\{ \begin{matrix} Cu_4 \\ SO_2 \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} Cu \\ Cu \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} Cu_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right. .$$

Basisch schwefelsaures Kupfer. — Kupferoxyd. — Neutrales schwefelsaures Kupfer.

2494 *α*. Die Sauerstoffsalze des Ammoniak und anderer Azotide (organischer Basen) enthalten im Allgemeinen die Elemente dieser Körper und die eines Säurehydrats. Die Mineralbasen üben auf diese Salze eine doppelte Wirkung aus: während sie das Azotid in Freiheit setzen, tauschen sie zugleich ihr Radical gegen den basischen Wasserstoff der Säure aus. So liefert Kali mit schwefelsaurem Chinin schwefelsaures Kali und Wasser.

Man kennt ferner aus einem Azotid und einem Mineralsalz, z. B. *salpetersaurem Silber*, bestehende Salze. Dieses Salz vereinigt sich mit mehreren organischen Basen; zuweilen ist die Verbindung unauflöslich und fällt bei der einfachen Mischung von salpetersaurem Silber mit einer alkalischen Lösung des Alkali nieder. Die Verbindung enthält gewöhnlich ein Atom salpetersaures Silber und ein Atom

Base (Glycocoll, Ammelin, Thiosinamin, Caseïn, Strychnin; der Harnstoff liefert zwei Verbindungen, 1 Atom Harnstoff mit 1 und mit 2 Atomen salpetersaurem Silber; 2 Atome Melanilin verbinden sich mit 1 Atom salpetersaurem Silber).

§. 2495. *Brechweinsteine.* — Gewisse Metalloxyde von 3 Atomen Sauerstoff, namentlich die des Antimon, Uran und Wismuth liefern häufig mit den organischen Salzen Neutralsalze, deren Zusammensetzung im ersten Augenblick der der Untersalze anzugehören scheint. Das neutrale essigsaure Uran z. B. besteht aus $C_2 H_3 U_2$, während das neutrale essigsaure Silber ein Atom Sauerstoff weniger enthält, $C_2 H_3 AgO_2$.

Diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung zweier beiderseits für neutral gehaltener essigsaurer Salze beruht darauf, dass bei der doppelten Zersetzung nicht der gesammte Sauerstoff des Uranoxyds dazu verwendet wurde, mit dem basischen Wasserstoff der Essigsäure Wasser zu bilden, wie bei dem Silberoxyd: in der That bleibt ein Theil des Uranoxyds dem Metall bei der doppelten Zersetzung, so dass der basische Wasserstoff der Essigsäure sich dann nicht durch ein einfaches Radical, sondern durch ein zusammengesetztes ersetzt findet, UO, welches man Uranyl nennen kann (Peligot):

$$2\,O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} UO \\ UO \end{matrix} \right. = 2\,O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ UO \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.$$

Essigsäure. Uranoxyd. Essigsaures Uran.

Alle Uransalze, die man bis jetzt untersucht hat, zeigen diese Art der Vertretung; es schliesst offenbar nicht die Existenz der Salze aus, worin das positive Radical durch U (*Uranicum*), äquivalent H_3 vertreten wäre und zu deren Bildung das Oxyd $U_2 O_3$ bei der doppelten Zersetzung sich wie eine dreiatomige Basis verhielt nach Art des Eisens und Aluminiumsesquioxyds.

Die organischen Antimonsalze zeigen beide Arten der Vertretung: man kennt in der That Neutralsalze mit der Basis *Antimonyl* SbO, äquivalent H und andre mit der Basis *Antimonicum* Sb = sb₃, äquivalent H_3. Der Brechweinstein der Apotheken, den man erhält, indem man Antimonoxyd mit Weinstein auflöst, bietet in dieser Hinsicht ein merkwürdiges Beispiel dar:

Weinstein . . $C_4 H_5 K O_6 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\ H \\ K \end{matrix} \right.$

Brechweinstein bei 100° $C_4 H_4 Sb K O_7 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_4 H_4 O_4 \\ Sb O \\ K \end{array} \right.$

Wenn man die Auflösung des Brechweinsteins mit den Auflösungen der Silber- oder Bleisalze mischt, so erhält man Niederschläge, welche dieselben Elemente wie Brechweinstein enthalten, jedoch Silber oder Blei statt Kalium:

Silberbrechweinstein $C_4 H_4 Sb Ag O_7 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_4 H_4 O_4 \\ Sb O \\ Ag \end{array} \right.$

Bleibrechweinstein $C_4 H_4 Sb Pb O_7 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_4 H_4 O_4 \\ Sb O \\ Pb \end{array} \right.$

Alle diese Brechweinsteine theilen eine Eigenschaft, die man bei andern Tartraten nicht findet: wie die Weinsteinsäure selbst, entwickeln sie beim Erhitzen auf 200° 1 Atom Wasser und zeigen dann eine Zusammensetzung, welche der der wasserfreien Weinsteinsäure entspricht:

Wasserfreie Weinsteinsäure . . . . $C_4 H_4 O_5 = O, C_4 H_4 O_4$
Gewöhnlicher Brechweinstein bei 220° $C_4 H_2 Sb K O_5 = O, C_4 H_2 (Sb O, K) O_4$
Silberbrechweinstein bei 160° . . . $C_4 H_2 Sb Ag O_6 = O, C_4 H_2 (Sb O, Ag) O_4$
Bleibrechweinstein bei 160° . . . $C_4 H_2 Sb Pb O_6 = O, C_4 H_2 (Sb O, Pb) O_4$.

Wenn man diese Verbindungen mit Schwefelwasserstoff behandelt, kann man die Weinsäure oder die gewöhnlichen Tartrate regeneriren.

Bei den meisten übrigen Antimonsalzen findet man das Radical der Base durch Antimonicum Sb repräsentirt. Da die Antimonsalze dieselbe Zusammensetzung zeigen wie die basischen Antimonicumsalze, so wird es zuweilen schwierig, zu entscheiden, zu welcher der beiden Formen ein Antimonsalz gehört; man muss in diesem Fall die Analogie zu Rathe ziehen. Man kennt z. B. ein oxalsaures Antimon, welches $C_2 H Sb O_5$ enthält; diese Formel entspricht sowohl der Zusammensetzung eines sauren Salzes mit der Basis Antimonyl, als der eines basischen Salzes mit der Basis Antimon:

Saures oxalsaures Antimonyl . $C_2 H Sb O_5 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2 O \\ H \\ Sb O \end{array} \right.$

Basisches oxalsaures Antimonicum $C_2 H Sb O_5 = O_3 \left\{ \begin{array}{l} C_2 O_2 \\ H \\ Sb \end{array} \right.$

(Man muss sich erinnern, dass SbO H äquivalent ist und Sb = $sb_3 H_6$). Man kennt kein oxalsaures Neutralsalz mit der Basis Antimonicum.

Neutrales oxalsaures Antimonicum $C_2\, sb_2\, O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_2\, O_2 \\ sb_2 \end{matrix} \right.$;

dagegen hat man ein entsprechendes oxalsaures Salz der Base Bismuthicum:

Neutrales oxalsaures Bismuthicum $C_2\, bi_2\, O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_2\, O_2 \\ bi_2 \end{matrix} \right.$,

sowie ein basisches oxalsaures Salz, welches durch Einwirkung des Wassers auf das vorhergehende Salz entsteht:

Basisch oxalsaures Wismuth $C_2\, Bi\, H\, O_3 = C_2\, bi_3\, H\, O_3 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_2\, O_2 \\ H \\ bi_3 \end{matrix} \right.$

Man sieht hiernach, dass das oben erwähnte oxalsaure Antimon ($C_2\, H\, Sb\, O_5$) sich nicht als ein saures Salz mit der Basis Antimonoxyd darstellen lässt, sondern es ist ein basisches Antimonicumsalz, analog dem basischen Bismuthicumsalz.

Der Wismuthbrechweinstein, bei 100° getrocknet, ist eine Verbindung von Bismuthyl $Bi\, O$ von derselben Zusammensetzung wie der gewöhnliche Brechweinstein, bei 200° getrocknet.

Wismuthbrechweinstein bei 100°: $C_4\, H_2\, Bi\, K\, O_6 = O,\ C_4\, H_2\, (Bi\, O,\, K)\, O_4$

Das Eisensesquioxyd scheint gleichfalls dem Brechweinstein ähnliche Verbindungen zu bilden, worin das Radical Ferryl $Fe_2\, O\, H$ eintritt. Auch die arsenige, Arsenik- und Borsäure werden wie das Antimonmonoxyd von Weinstein aufgelöst und liefern Brechweinsteine, worin $As\, O$, $As\, O_2$, $B\, O\, H$ dieses Salzes vertreten:

Eisenbrechweinstein bei 100° (Soubeiran und Capitaine) . . . . $C_4\, H_4\, Fe_2\, K\, O_7 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_4\, H_4\, O_4 \\ Fe_2\, O \\ K \end{matrix} \right.$

Arseniger Brechweinstein (Mitscherlich). . . $C_4\, H_4\, As\, K\, O_7 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_4\, H_4\, O_4 \\ As\, O \\ K \end{matrix} \right.$

Arsenikbrechweinstein bei 130° (Pelouze). $C_4\, H_4\, As\, K\, O_8 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_4\, H_4\, O_4 \\ As\, O_2 \\ K \end{matrix} \right.$

Borbrechweinstein bei 100° (Soubeiran). . $C_4\, H_4\, B\, K\, O_7 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_4\, H_4\, O_4 \\ B\, O \\ K \end{matrix} \right.$

Die Zusammensetzung aller dieser Brechweinsteine wird klar, wenn man sich erinnert, dass die Oxyde (sowohl Basen als Säuren), welche in ihrem Atom mehrere Atome Sauerstoff enthalten, sich bei der doppelten Zersetzung nicht immer wie die vielatomigen Oxyde verhalten; bei der Bildung der Brechweinsteine verhalten sich dieselben Oxyde wie einatomige Oxyde mit zusammengesetzten Radicalen. So:

Das Eisenoxyd, statt sich zu verhalten wie	$O_3 \left\{ \begin{matrix} Fe_2 \\ Fe_2 \end{matrix} \right.$,	verhält sich wie	$O \left\{ \begin{matrix} Fe_2 O \\ Fe_2 O \end{matrix} \right.$
Das Antimonoxyd	$O_3 \left\{ \begin{matrix} Sb \\ Sb \end{matrix} \right.$	„ „ „	$O \left\{ \begin{matrix} Sb O \\ Sb O \end{matrix} \right.$
Die arsenige Säure	$O_3 \left\{ \begin{matrix} As \\ As \end{matrix} \right.$	„ „ „	$O \left\{ \begin{matrix} As O \\ As O \end{matrix} \right.$
Die Arseniksäure	$O_3 \left\{ \begin{matrix} As O \\ As O \end{matrix} \right.$	„ „ „	$O \left\{ \begin{matrix} As O_2 \\ As O_2 \end{matrix} \right.$
Die Borsäure	$O_3 \left\{ \begin{matrix} B \\ B \end{matrix} \right.$	„ „ „	$O \left\{ \begin{matrix} B O \\ B O \end{matrix} \right.$

§. 2496. *Zusammengesetzte Aether.* — Die gleichzeitige Substitution von Alkohol und eines Säureradicals für das Radical Wasserstoff eines oder mehrerer Wasseratome liefert zusammengesetzte Aether. Diese Körper zeigen eine Zusammensetzung ähnlich der der Sauerstoffsalze; nur enthalten sie statt des metallischen Radicals ein zusammengesetztes aus Kohlenstoff und Wasserstoff (Methyl, Aethyl, Phenyl etc.).

Jeder zusammengesetzte Aether entspricht einer Säure und einem Alkohol, ganz wie ein Salz einer Säure und Basis entspricht. Jede Säure hat so viel zusammengesetzte Aether als es Säuren giebt. Es giebt daher Salpetersäure-, Schwefelsäure-, Benzoësäureäther etc., d. h. zusammengesetzte Aether, welche das Radical der Salpetersäure, Schwefelsäure, Benzoësäure etc. enthalten und jeder derselben ist zu gleicher Zeit ein Methyl-, Aethyl- oder Amyläther etc., d. h. er enthält das Radical des Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol, etc. z. B.

Schwefelsaurer Methyläther, d. h. Methyl- und Sulfuryloxyd . .	$O \left\{ \begin{matrix} (C H_3)_2 \\ S O_2 \end{matrix} \right.$
Benzoësaurer Aethyläther, d. h. Aethyl- und Benzoïloxyd . .	$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right.$
Cyansaurer Amyläther, d. h. Amyl- und Cyanoxyd . . .	$O \left\{ \begin{matrix} C_5 H_{11} \\ Cy \end{matrix} \right.$

Die zusammengesetzten Aether entstehen: durch Einwirkung der Säurehydrate, wasserfreien Säuren, Chloride der Säuren u. s. w.; durch Einwirkung der Säurehydrate auf die einfachen Aether; durch gegenseitige Einwirkung der zusammengesetzten Aether unter sich. Einige starke Mineralsäuren wie die Schwefelsäure oder Salpetersäure ätherificiren die Alkohole unmittelbar; die Oxalsäure ätherificirt den Aethylalkohol, wenn man ihn tropfenweise auf die erhitzte Säure fallen lässt; zuweilen folgt die Aetherbildung nach längerer Zeit, wenn man das Gemenge von Säure und Alkohol einige Tage bei gelinder Wärme stehen lässt (so bei der Oxalsäure, Liebig). Gewöhnlich ätherificiren die organischen Säuren die Alkohole nur unter Vermittlung

von Schwefelsäure oder Salzsäure, wenn man z. B. das Salz einer organischen Säure mit einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure behandelt, oder wenn man Salzsäuregas in die Lösung der organischen Säure in Alkohol leitet. Die wasserfreien Säuren bewirken die Aetherbildung weit rascher, als die wasserhaltigen. Die Säurechloride wirken am energischsten auf die Albohole, um zusammengesetzten Aether daraus zu bilden.

Einige organische Säuren (Benzoë-, Butter-, Palmitinsäure) bilden zusammengesetzte Aether, wenn man sie mit dem einfachen Aether in geschlossenen Röhren auf 360 oder 400° erhitzt (Berthelot). Ebenso erhält man zusammengesetzte Aether, wenn man die Silbersalze mit den Jodwasserstoffäthern behandelt (Wurtz).

Im Allgemeinen zeigen die zusammengesetzten Aether unter den gewöhnlichen Umständen nicht die Reactionen jener Säuren, deren Radicale sie enthalten. So fällt der Methylschwefelsäureäther oder schwefelsaures Methyl die Barytsalze nicht wie die metallischen Sulphate, aber längere Berührung der zusammengesetzten Aether mit Wasser zersetzt sie in Säure und Alkohol, man kann nun folgende Processe wahrnehmen:

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} S\,O_2 \\ (C\,H_3)_2 \end{matrix} \right. + 2\,O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. = O_2 \left\{ \begin{matrix} S\,O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. + 2\,O \left\{ \begin{matrix} C\,H_3 \\ H \end{matrix} \right.$$

Schwefelsaures Methyl. — Schwefelsäure. — Methylhydrat.

Diese Zersetzung der zusammengesetzten Aether erfolgt rasch beim Kochen mit Kali, namentlich in alkoholischer Lösung; gewisse starke Mineralsäuren, wie die Schwefelsäure oder Salzsäure bewirken diese Zersetzung gleichfalls. Jeder zusammengesetzte Aether lässt sich durch die Eigenschaften der Säure und des Alkohols charakterisiren, in die er sich bei dieser Reaction umwandelt.

Viele zusammengesetzte Aether werden durch Ammoniak in Amid und Alkohol umgewandelt:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix} \right. + N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ H \end{matrix} \right. + N \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

Essigsaures Aethyl. — Ammoniak. — Aethylhydrat. — Acetamid.

Durch Einwirkung des Chlors liefern die zusammengesetzten Aether (§. 2501 a).

Man kann die zusammengesetzten Aether eintheilen in *ein-*, *zwei-* und *dreiatomige*, je nachdem sie von einem, zwei oder drei Atomen Wasser abstammen.

Man unterscheidet ferner *neutrale* zusammengesetzte Aether, deren Zusammensetzung der der neutralen Metallsalze entspricht und *saure* zusammengesetzte Aether oder *Aethersäuren*, deren Zusammensetzung jener der sauren Salze [1]) entspricht.

Die neutralen Aether bilden Flüssigkeiten oder feste Körper, die sich ohne Zersetzung verflüchtigen, von mehr oder weniger Geruch, wenig löslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und ohne Wirkung auf Reagenzpapier. *Unter demselben Volum betrachtet, enthalten die neutralen Aether in Dampfform ein-, zwei- oder dreimal das Alkoholradical, je nachdem sie einer ein-, zwei- oder dreibasigen Säure entsprechen.*

Die sauren Aether sind gewöhnlich leicht löslich in Wasser, geruchlos, röthen Lackmus, zersetzen die kohlensauren Salze unter Aufbrausen, sind nicht ohne Zersetzung flüchtig und liefern im Allgemeinen in Wasser sehr leicht lösliche Salze (*äthersaure Salze*).

§. 2497. Die *einatomigen Aether* stammen von einem Atom Wasser ab, entsprechen den einbasigen Säuren und sind stets neutral:

Essigsaures Methyl oder äthylessigsaurer Aether (2 Vol.)	$C_3 H_6 O_2 = O$	$\left\{ \begin{matrix} C H_3 \\ C_2 H_3 O \end{matrix} \right.$
Propionsaures Aethyl oder äthylpropionsaurer Aether	$C_5 H_{10} O_2 = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_3 H_5 O \end{matrix} \right.$
Buttersaures Allyl oder allylbuttersaurer Aether	$C_7 H_{12} O_2 = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 \\ C_4 H_7 O \end{matrix} \right.$
Baldriansaures Amyl oder amylbaldriansaurer Aether	$C_{10} H_{20} O_2 = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_5 H_{11} \\ C_5 H_9 O \end{matrix} \right.$
Benzoësaures Phenyl oder phenylbenzoësaurer Aether	$C_{13} H_{10} O_2 = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right.$
Zimmtsaures Styryl oder styrylzimmtsaurer Aether (Styracin)	$C_{18} H_{16} O_2 = O$	$\left\{ \begin{matrix} C_9 H_9 \\ C_9 H_7 O \end{matrix} \right.$

Diese Aether bilden Flüssigkeiten oder feste Körper und verflüchtigen sich ohne Zersetzung. Sie entstehen: durch Einwirkung eines Silbersalzes auf jodwasserstoffsauren Aether,

---

1) Es scheinen auch basische zusammengesetzte Aether zu existiren. Wenigstens bietet das Product der Einwirkung des Chloroform auf äthylsaures Natron eine derartige Zusammensetzung:

Basisch ameisensaures Aethyl . . $C_7 H_{16} O_3 = O_2 \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_5)_2 \\ C H O \end{matrix} \right.$

$$= O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5, \\ C H O \end{matrix} \right. O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5. \end{matrix} \right.$$

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ Ag \end{matrix} \right. + I, C_2 H_5 = O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right. + I Ag;$$

Essigsaures Silber. Jodäthyl. Essigsaures Aethyl. Jodsilber.

durch Einwirkung einer Säure auf Alkohol, besonders in der Wärme,

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. ;$$

Essigsäure. Alkohol. Essigsaures Aethyl.

durch Destillation eines Metallsalzes mit Schwefelsäure und Alkohol oder durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung einer Säure; durch trockne Destillation eines Metallsalzes mit äthersaurem Salz (methyl-, äthyl-, amylschwefelsaurem Kali, Natron etc.),

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ K \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} S O_2 \\ C_2 H_5 \\ K \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} S O_2 \\ K \\ K \end{matrix} \right. ;$$

Essigsaures Kali. Aethylschwefelsaures Kali. Essigsaures Aethyl. Neutrales schwefelsaures Kali.

durch Auflösung eines Anhydrids in Alkohol,

$$O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ H \end{matrix} \right. ;$$

Benzoësäure-anhydrid. Alkohol. Benzoësaures Aethyl. Benzoësäure.

durch Einwirkung eines Säurechlorids auf Alkohol,

$$Cl, C_7 H_5 O + O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. = Cl H + O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right.$$

Chlorbenzoïl. Alkohol. Salzsäure. Benzoësaures Aethyl.

Der Siedepunkt eines einatomigen Methyläthers steht ungefähr 63° tiefer als der der entsprechenden einbasigen Säure; für den Aethyläther beträgt diese Differenz ungefähr 44°.

§ 2498. Unter den einatomigen Aetherarten verdienen die Cyanäther[1]) einer besondern Erwähnung wegen ihrer merkwürdigen Umwandlungen.

---

1) Die Cyanäther stellen auch tertiäre Azotide mit dem Radical der Kohlensäure und des Alkohols vor.

α. Homologe cyansaure Aether mit dem Alkoholradical $C_n H_{2n+1}$:

Cyansaures Methyl	$C_2 H_3 NO = O \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ Cy \end{matrix} \right.$
Cyansaures Aethyl (2 Vol.) .	$C_3 H_5 NO = O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ Cy \end{matrix} \right.$
Cyansaures Amyl	$C_6 H_{11} NO = O \left\{ \begin{matrix} C_5 H_{11} \\ Cy \end{matrix} \right.$

Diese Cyanäther wurden von Wurtz durch Destillation von Cyankalium mit schwefelweinsaurem Salz erhalten:

$$O \left\{ \begin{matrix} Cy \\ K \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} SO_2 \\ C_2 H_5 \\ K \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ Cy \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} SO_2 \\ K \\ K \end{matrix} \right.$$

Cyansaures Kali. Aethylschwefelsaures Kali. Cyansaures Aethyl. Neutrales schwefelsaures Kali.

Sie sind Flüssigkeiten, ohne Zersetzung flüchtig, leichter als Wasser, von reizendem Geruch.

Bei Zutritt des Wassers binden sie dessen Elemente, entwickeln Kohlensäure und bilden zusammengesetzte Harnstoffe:

$$2\,O \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ Cy \end{matrix} \right. + H_2 O = C_3 H_8 N_2 O + CO_2$$

Cyansaures Methyl. Dimethylharnstoff.

Mit Ammoniak liefern sie gleichfalls zusammengesetzte Harnstoffe:

$$O \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ Cy \end{matrix} \right. + NH_3 = C_2 H_6 N_2 O$$

Cyansaures Methyl. Methylharnstoff.

Mit Aethylamin, Methylamin, Anilin, Conin, Nicotin bilden sie ähnliche Harnstoffe. Man muss sich daran erinnern, dass Cyansäure und Ammoniak gewöhnlichen Harnstoff liefern.

Unter der Einwirkung der ätzenden Alkalien verhalten sich die Cyanäther wie die Cyansäure selbst: ebenso wie sich diese unter solchen Umständen in kohlensaures Salz und Ammoniak zersetzt, so zersetzen sich die Cyanäther in kohlensaures Salz und Aethylammoniak, etc.:

$$O \left\{ \begin{matrix} H \\ Cy \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} K_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. = N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} K_2 \\ CO \end{matrix} \right.$$

Cyansäure. 2 Atome Kalihydrat. Kohlensaures Kali.

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ Cy \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} K_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. = N \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} K_2 \\ CO \end{matrix} \right.$$

Cyansaures Aethyl. 2 Atome Kalihydrat. Aethyl-ammoniak. Kohlensaures Kali.

Die cyanursauren Aether, isomer den cyansauren, aber dreiatomig, verhalten sich wie letztere unter der Einwirkung der ätzenden Alkalien.

β. Von homologen cyansauren Aetherarten mit dem Alkoholradical $C_n H_{2n-7}$ kennt man nur folgenden, von Hofmann entdeckt:

Cyansaures Phenyl oder Anilcyansäure . $C_7 H_5 NO = O \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ Cy \end{matrix} \right.$

Es ist eine flüchtige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von abstossendem Geruch.

In Berührung mit Luft entwickelt er sehr langsam Kohlensäure unter Bildung von Diphényl-Carbamid (Carbonyl-, Phenyl- und Wasserstoffazotür), isomer dem Diphenylharnstoff,

$$2\,O \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ Cy \end{matrix} \right. + H_2 O = C_{13} H_{12} N_2 O + CO_2$$

Diphenylcarbamid.

Wenn man ihn mit Ammoniak erhitzt, verwandelt er sich in Phenylcarbamid, isomer dem Phenylharnstoff:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ Cy \end{matrix} \right. + NH_3 = C_7 H_8 N_2 O$$

Phenylcarbamid.

Andere organische Basen, das Toluidin, Chinoleïn, Cumidin gestehen gleichfalls mit cyansaurem Phenyl, ohne Zweifel unter Bildung von dem Phenylcarbamid ähnlichen Verbindungen.

Mit den Alkoholen erhitzt sich das cyansaure Phenyl unter Bildung krystallisirbarer Körper (vielleicht Carbaminsäureäther).

Kali und Chlorwasserstoffsäure greifen das cyansaure Phenyl an unter Bildung von Kohlensäure und Phenylammoniak (Anilin).

§ 2499. Die *zweiatomigen Aether* stammen von zwei Wasseratomen ab, entsprechen den zweibasigen Säuren und sind neutral oder sauer.

α. Neutrale zweiatomige Aether:

Oxalsaures Methyl (2 Vol.) . . . . $C_4 H_6 O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix} \right.$

Oxalsaures Aethyl . . . . $C_6 H_{10} O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_5)_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix} \right.$

Oxalsaures Methyl-Aethyl . . . . . $C_5 H_8 O_4 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ C_2 H_5 \\ C_2 O_2 \end{array} \right.$

Oxalsaures Allyl . . . . $C_8 H_{10} O_4 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_3 H_5)_2 \\ C_2 O_2 \end{array} \right.$

Bernsteinsaures Aethyl . . . . . $C_8 H_{14} O_4 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_2 H_5)_2 \\ C_4 H_4 O_2 \end{array} \right.$

Weinsaures Aethyl . . . . $C_8 H_{14} O_6 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_2 H_5)_2 \\ C_4 H_4 O_4 \end{array} \right.$

Camphersaures Aethyl . . . . . . $C_{14} H_{24} O_4 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_2 H_5)_2 \\ C_{10} H_{14} O_2 \end{array} \right.$

Schwefelsaures Methyl (2 Vol.) . . . $C_2 H_6 SO_4 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ SO_2. \end{array} \right.$

β. Saure zweiatomige Aether:

Methyloxalsäure . . . . $C_3 H_4 O_4 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ H \\ C_2 O_2 \end{array} \right.$

Aethylweinsäure . . . . $C_6 H_{10} O_6 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2 H_5 \\ H \\ C_4 H_4 O_4 \end{array} \right.$

Aethylcamphersäure . . . . . . $C_{12} H_{20} O_4 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2 H_5 \\ H \\ C_{10} H_{14} O_2 \end{array} \right.$

Aethylschwefelsäure . . . . . . $C_2 H_6 SO_4 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2 H_5 \\ H \\ SO_2 \end{array} \right.$

Die neutralen zweiatomigen Aether entstehen durch dieselben Einwirkungen wie die einatomigen. Wenn die entsprechenden Säuren nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, so sind es die neutralen zweiatomigen Aether (Aepfel- und Weinsäureäther z. B.) eben so wenig. In diesem Falle kann man zu ihrer Darstellung nicht die Destillation anwenden; sondern man verfährt folgendermassen: man leitet Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der organischen Säure; man neutralisirt die saure Flüssigkeit durch ein kohlensaures Salz und schüttelt sie wiederholt mit gewöhnlichem Aether; dieser bemächtigt sich der nicht flüchtigen zusammengesetzten Aether und hinterlässt sie beim Abdampfen als Rückstand (Demondesir).

Die neutralen zweiatomigen Aether können zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten; diese *gemischten Aether* erhält man nach Chancel durch Destillation zweier äthersauren Salze:

$$O \left\{ \begin{array}{c} C_2 H_5 \\ K \\ C_2 O_2 \end{array} \right. + O_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ K \\ SO_2 \end{array} \right. = O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2 H_5 \\ C H_3 \\ C_2 O_2 \end{array} \right. + O_2 \left\{ \begin{array}{l} K \\ K \\ SO_2 \end{array} \right.$$

Aethyloxalsaures Kali. — Methylschwefelsaures Kali. — Oxalsaures Methyläthyl. — Neutrales schwefelsaures Kali.

In Berührung mit Wasser und besonders von Aetzkali zersetzen sich die neutralen zweiatomigen Aether entweder in Alkohol und äthersaures Salz, oder in Alkohol und Metallsalz der entsprechenden Säure:

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_5)_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right. = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ K \\ C_2 O_2 \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right.$$

Oxalsaures Aethyl. — Kali. — Aethyloxalsaures Kali. — Alkohol.

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_5)_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix} \right. + 2\,O \left\{ \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right. = O_2 \left\{ \begin{matrix} K \\ K \\ C_2 O_2 \end{matrix} \right. + 2\,O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right.$$

Oxalsaures Aethyl. — Kali. — Oxalsaures Kali. — Alkohol.

Das Ammoniak verwandelt die neutralen zweiatomigen Aether entweder in Alkohol und Diamid, oder in Alkohol und amidsaure Aether:

$$O \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_5)_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. = O_2 \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

Oxalsaures Aethyl. — 2 Atome Ammoniak. — 2 Atome Alkohol. — Oxamid.

$$O \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_5)_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix} \right. + N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ NH_2\,(C_2 O_2) \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right.$$

Oxalsaures Aethyl. — Ammoniak. — Oxaminsaures Aethyl. — Alkohol.

Im Gaszustand, unter demselben Volum wie die einbasigen Aether betrachtet, enthalten die neutralen zweibasigen Aether zweimal das Alkoholradical, während die einbasigen es nur einmal enthalten:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_3 O \end{matrix} \right. \quad O \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right. \quad O_2 \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_5)_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix} \right. \quad O_2 \left\{ \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ O_2 \end{matrix} \right.$$

2 Volume essigsaures Aethyl. — 2 Volume benzoësaures Methyl. — 2 Volume oxalsaures Aethyl. — 2 Volume schwefelsaures Methyl.

Die sauren zweiatomigen Aether entstehen, wenn man einen Alkohol mit gewissen zweibasigen Säuren erhitzt, oder einen neutralen zweiatomigen Aether (z. B. äthyloxalsauren Aether) nur mit der

Hälfte jener Menge Alkali behandelt, welche nöthig ist, denselben vollständig in Säure und Alkohol zu zersetzen. In freiem Zustand sind die sauren zweiatomigen Aether wenig beständig und zersetzen sich beim Kochen mit Wasser oder einem Alkali in Säure und Alkohol. Im Allgemeinen sind sie ohne Zersetzung nicht flüchtig. Sie bilden einbasige Salze, in der Regel beständiger als sie selbst. Diese Salze gehen doppelte Zersetzungen ein, welche die Alkoholradicale in andere Verbindungen überführen lassen:

$$O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2\,H_5 \\ SO_2 \\ K \end{array} \right. + O \left\{ \begin{array}{l} C_2\,H_3\,O \\ K \end{array} \right. = O_2 \left\{ \begin{array}{l} K_2 \\ SO \end{array} \right. + O \left\{ \begin{array}{l} C_2\,H_3\,O \\ C_2\,H_5 \end{array} \right.$$

Aethylschwefelsaures Kali.	Essigsaures Kali.	Schwefelsaures Kali.	Essigsaures Aethyl.

§ 2500. Die *dreiatomigen Aether* stammen von drei Atomen Wasser ab, entsprechen den dreibasigen Säuren und sind neutral oder sauer:

α. Neutrale dreiatomige Aether:

Cyansaures Methyl	$C_6\,H_9\,N_3\,O_3 = O_3$	$\left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_3 \\ Cy_3 \end{array} \right.$
Citronsaures Aethyl	$C_{12}\,H_{20}\,O_7 = O_3$	$\left\{ \begin{array}{l} (C_2\,H_5)_3 \\ C_5\,H_5\,O_4 \end{array} \right.$
Phosphorsaures Aethyl	$C_6\,H_{15}\,PO_4 = O_3$	$\left\{ \begin{array}{l} (C_2\,H_5)_3 \\ PO \end{array} \right.$ etc.

β. Saure dreiatomige Aether, welche einbasige Salze bilden:

Diäthylcyanursäure	$C_7\,H_{11}\,N_3\,O_3 = O_3$	$\left\{ \begin{array}{l} (C_2\,H_5)_2 \\ H \\ Cy_3 \end{array} \right.$
Diäthylcitronsäure	$C_{10}\,H_{16}\,O_7 = O_3$	$\left\{ \begin{array}{l} (C_2\,H_5)_2 \\ H \\ C_6\,H_5\,O_4 \end{array} \right.$
Diäthylphosphorsäure	$C_7\,H_{11}\,PO_4 = O_3$	$\left\{ \begin{array}{l} (C_2\,H_5)_2 \\ H \\ PO \end{array} \right.$ etc.

γ. Saure dreiatomige Aether, welche zweibasige Salze bilden:

Methylcitronsäure	$C_8\,H_{12}\,O_7 = O_3$	$\left\{ \begin{array}{l} C_6\,H_5 \\ H \\ C_6\,H_5\,O_4 \end{array} \right.$
Aethylmekonsäure	$C_9\,H_8\,O_7 = O_3$	$\left\{ \begin{array}{l} C_2\,H_5 \\ H_2 \\ C_7\,HO_4 \end{array} \right.$
Aethylphosphorsäure	$C_2\,H_7\,PO_4 = O_3$	$\left\{ \begin{array}{l} C_2\,H_5 \\ H_2 \\ PO \end{array} \right.$ etc.

Die dreiatomigen Aether entstehen unter denselben Umständen,

wie die einatomigen oder zweiatomigen und zeigen ähnliche Reactionen.

Es giebt zwei Arten saurer dreiatomiger Aether: die einen vertauschen 2 Atome Wasserstoff gegen Metall; die andern nur ein Atom.

Im Dampfzustand betrachtet, unter demselben Volum wie ein- und zweiatomige Aether, enthalten die neutralen dreiatomigen Aether das Alkoholradical dreimal, während es die einatomigen nur ein- und die zweiatomigen zweimal enthalten:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix} \right. \qquad O_2 \left\{ \begin{matrix} (C_2\,H_5)_2 \\ C_2\,O_2 \end{matrix} \right. \qquad O_3 \left\{ \begin{matrix} (C_2\,H_5)_3 \\ Cy_3 \end{matrix} \right.$$

2 Vol. essigsaures Aethyl. 2 Vol. oxalsaures Aethyl. 2 Vol. cyanursaures Aethyl.

§ 2501. *Aether der Amidsäuren.* — Wenn 1 Atom Wasserstoff des Typus Wasser durch ein ammongepaartes Radical ersetzt wird (worin ein negatives Radical dem Wasserstoff des Ammonium substituirt ist), und 1 Atom Wasserstoff durch ein Alkoholradical, so erhält man einen zusammengesetzten Aether, welcher einer Amidsäure entspricht (§ 2489).

α. Zusammengesetzte homologe Aether, *Urethane* oder *Carbaminäther*, mit dem Säureradical $NH_2\,(CO)$ und dem Alkoholradical $C_n\,H_{2n+1}$:

Carbaminsaures Methyl oder Urethylan . . . $C_2\,H_5\,NO_2 = O \left\{ \begin{matrix} NH_2\,(CO) \\ CH_3 \end{matrix} \right.$

Carbaminsaures Aethyl oder Urethan . . . . $C_3\,H_7\,NO_2 = O \left\{ \begin{matrix} NH_2\,(CO) \\ CH_5 \end{matrix} \right.$

Carbaminsaures Tetryl od. buttersaures Urethan $C_5\,H_{11}\,NO_2 = O \left\{ \begin{matrix} NH_2\,(CO) \\ C_4\,H_9 \end{matrix} \right.$

Carbaminsaures Amyl oder Amylurethan . . $C_6\,H_{13}\,NO_2 = O \left\{ \begin{matrix} NH_2\,(CO) \\ C_5\,H_{11} \end{matrix} \right.$

Diese Aether erhält man entweder durch Einwirkung des Ammoniaks auf die kohlensauren oder chlorkohlensauren Aether,

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} CO \\ (CH_5)_2 \end{matrix} \right. + NH_3 = O \left\{ \begin{matrix} NH_2\,(CO) \\ CH_5 \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ H; \end{matrix} \right.$$

Kohlensaures Aethyl. Urethan. Alkohol.

$$\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} CO \\ C_2\,H_5 \end{matrix} \right. + NH_3 = O \left\{ \begin{matrix} NH_2\,(CO) \\ CH_5 \end{matrix} \right. + ClH;$$

Chlorkohlensaures Aethyl. Urethan.

oder durch die Einwirkung von Cyansäure oder Chlorcyangas auf die Alkohole,

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} NH_2 (CO) \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right. ;$$

Alkohol. Cyansäure. Urethan.

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + Cl, Cn + O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} NH_2 (CO) \\ CH_5 \end{matrix} \right. + ClH.$$

Alkohol. Chlorcyan. Urethan.

Um beide letztere Bildungsarten zu verstehen, braucht man sich nur daran zu erinnern, dass die Cyansäure, welche die Elemente der Kohlensäure und des Ammoniaks minus Wasser enthält, Carbonyl-Wasserstoffazotid (Carbonimid) ist.

Die Urethane sind feste Körper, die sich im Allgemeinen durch die Leichtigkeit unterscheiden, womit sie krystallisiren. Kochende anorganische Alkalien und Säuren verwandeln sie in Alkohol, Ammoniak und Kohlensäure; diese Umwandlung findet zum Theil schon durch blosses Wasser statt.

$$O \left\{ \begin{matrix} NH_2 (CO) \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right. + H_2 O = O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. + CO_2$$

Urethan. Alkohol.

β. Homologe zusammengesetzte Aether, *Oxamethane* oder *oxaminsaure Aether* mit dem Säureradical $NH_2 (C_2 O_2)$ und dem Alkoholradical $C_n H_{2n+1}$:

Oxaminsaures Methyl oder Oxamethylan $C_3 H_5 NO_3 = O \left\{ \begin{matrix} NH_2 (C_2 O_2) \\ CH_3 \end{matrix} \right.$

Oxaminsaures Aethyl oder Oxamethan . $C_4 H_7 NO_3 = O \left\{ \begin{matrix} NH_2 (C_2 O_2) \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right.$

Oxaminsaures Amyl oder Oxamylan . $C_7 H_{13} NO_3 = O \left\{ \begin{matrix} NH_2 (C_2 O_2) \\ C_5 H_{11} \end{matrix} \right.$

etc.

Die Oxamethane entstehen durch die Einwirkung des Ammoniaks auf oxalsaure Aether; sie sind fest und krystallisirbar. Die anorganischen Alkalien und Säuren zersetzen sie wie die Urethane. Ein Ueberschuss von Ammoniak verwandelt sie in Diamid und Alkohol:

$$O \left\{ \begin{matrix} NH_2 (C_2 O_2) \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right. + NH_3 = N_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right.$$

Oxamethan. Oxamid. Alkohol.

§ 2501 *. *Chlorgepaarte Aether.* — Wenn man Chlor in einen Aether mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$ leitet, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und der entzogene Wasserstoff wird durch sein Aequivalent Chlor ersetzt. Es geht aus den Versuchen von Malaguti[1]) hervor, dass das Chlor in der Regel 2 Atome Wasserstoff entziebt, indem es folgende Producte giebt:

Bichloracetylsaures Methyl . $C_3 H_4 Cl_2 O_2 = O \left\{ \begin{matrix} CH (Cl_2) \\ C_2 H_3 O \end{matrix} \right.$

Bichlorformylsaures Aethyl $C_3 H_4 Cl_2 O_2 = O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 (Cl_2) \\ CHO \end{matrix} \right.$

Diese chlorgepaarten Aether bilden bei der Einwirkung der Alkalien keinen Alkohol mehr, sondern Chloralkali, indem sie für das enthaltene Chlor sein Aequivalent Sauerstoff eintauschen, so dass sie zugleich die Salze der Säuren $C_n H_{2n-1}$ bilden, welche durch Oxydation der entsprechenden Alkohole entstehen. So verwandelt die Aether des Radicals CH_3 letzteres durch Chlor in $CHCl_2$, welches durch Alkalien CHO oder Formyl wird; die Aether des Radicals Aethyl $C_2 H_5$ verwandeln dieses in $C_2 H_3 Cl_2$, welches $C_2 H_3 O$ oder Acetyl wird u. s. w. Die chlorgepaarten Aether verhalten sich demnach nach Art der Chlorsäuren:

Bichloressigsaures Methyl oder Dichlorformylacetyl $Cl_2 \left\{ \begin{matrix} CHO \\ C_2 H_3 O \end{matrix} \right.$

Wenn man die Aether einer längeren Einwirkung des Chlors unter Einfluss des Sonnenlichtes aussetzt, so verlieren sie sämmtlichen Wasserstoff und vertauschen ihn gegen Chlor. Die Producte dieser Reaction (*Ueberchloräther*) sind häufig krystallisirt. Wir verdanken Malaguti[2]) das Studium ihrer Umwandlungen.

Letzterer hat nachgewiesen, dass die Ueberchloräther, wenn sie sich unter dem Einfluss der Wärme, des Aetzkali oder Ammoniak umwandeln, sich stets im Sinne des Kohlenstoffes spalten, welcher dem Säure- und Alkoholradical angehört. So ist z. B. im oxalsauren Aethyl der Kohlenstoff in drei Formen getheilt:

$$C_6 = \left\{ \begin{array}{l} C_2 \text{ für das Radical Oxalyl} \\ C_2 \text{ für das Radical des ersten und} \\ C_2 \text{ für das Radical des zweiten Alkoholatoms.} \end{array} \right.$$

---

1) Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys., LXX, 337. — Ebd., [3] XVI, 66.

2) M. s. meine Bemerkungen, Compt. rend. des trav. de Chim. 1848, S. 277.

Der Ueberchloroxalsäureäther wird daher als letzte Umwandlung liefern $C_2 + C_2 + C_2$. Wenn die Einwirkung sehr energisch ist oder die Producte unter den Umständen, bei welchen man arbeitet, keine Beständigkeit gewähren, beobachtet man auch secundäre Umwandlungen, bei denen sich der Kohlenstoff der ersten Producte seinerseits spalten kann.

Unter den Producten der Einwirkung der Wärme auf die Ueberchloräther ist das Trichloracetylchlorür (Perchloraldehyd $C_2 Cl_4 O$) zu erwähnen, welches man mit allen Aethern des Radicals Aethyl erhält; zuweilen beobachtet man auch die Bildung von Ueberchlorkohlenstoff $C_2 Cl_6$.

Die Einwirkung der Ueberchloräther mit dem Radical Aethyl liefert jeder Zeit Trichloracetat. Mit Ammoniak und denselben Aethern erhält man beständig Trichloracetamid (Trichloracetylwasserstoffazotid).

§ 2502. Glyceride. Die gleichzeitige Substitution des Radicals $C_3 H_5 O$ des Glycerin (S. 666) und eines Säureradicals für den Wasserstoff des Typus Wasser liefert die Glyceride. Wie uns die schönen Arbeiten Chevreul's gelehrt haben, bieten jene Verbindungen, zu denen der grösste Theil der fetten Oele und festen Fette gehört, die grösste Analogie mit den zusammengesetzten Aethern. In neuester Zeit ist es Berthelot gelungen, ihre Zusammensetzung durch unmittelbare Einwirkung der Säuren auf das Glycerin zu bewirken.

Nach demselben vermag eine einbasige Säure bis drei Glyceride zu bilden; ich leite sie, wie das Glycerin, von zwei Atomen Wasser ab:

$$\text{Acetin} \quad C_5 H_{10} O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 O \\ C_2 H_3 O \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

$$\text{Diacetin} \quad C_7 H_{12} O_5 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 O \\ (C_2 H_3 O)_2 \\ H \end{matrix} \right.$$

$$\text{Triacetin} \quad C_9 H_{14} O_6 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 O \\ (C_2 H_3 O)_3 \end{matrix} \right.$$

$$\text{Butyrin} \quad C_7 H_{14} O_4 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 O \\ C_4 H_7 O \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

$$\text{Dibutyrin} \quad C_{11} H_{20} O_5 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 O \\ (C_4 H_7 O)_2 \\ H \end{matrix} \right.$$

$$\text{Tributyrin} \quad C_{15} H_{26} O_6 = O_2 \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 O \\ (C_4 H_7 O)_3 \end{matrix} \right.$$

$$\text{Stearin} \quad . \quad . \quad C_{21}\,H_{42}\,O_4 = O_2 \left\{ \begin{array}{c} C_3\,H_5\,O \\ C_{16}\,H_{35}\,O \\ H_2 \end{array} \right.$$

$$\text{Distearin} \quad . \quad C_{39}\,H_{76}\,O_5 = O_2 \left\{ \begin{array}{c} C_3\,H_5\,O \\ (C_{18}\,H_{35}\,O)_2 \\ H \end{array} \right.$$

$$\text{Tristearin} \quad . \quad C_{57}\,H_{110}\,O_6 = O_2 \left\{ \begin{array}{c} C_3\,H_5\,O \\ (C_{18}\,H_{35}\,O)_3 \end{array} \right.$$

Diese Glyceride bilden die festen und flüssigen Fette, welche im Thier- und Pflanzenreich vorkommen. Man erhält sie durch die unmittelbare Einwirkung der Säuren auf das Glycerin bei längerer Berührung in verschlossenem Gefässe und Mitwirkung einer mehr oder weniger erhöhten Temperatur. Sie sind ölig oder fest, schwer oder unlöslich in Wasser, nicht flüchtig ohne Zersetzung; der Destillation unterworfen, liefern sie Acroleïn, Zersetzungsproduct des Glycerin.

Mit ätzenden Alkalien liefern sie Glycerin und das alkalische Salz (Seife) einer Säure; diese Zersetzung ist bekannt unter dem Namen *Seifenbildung*.

$$O_2 \left\{ \begin{array}{c} C_3\,H_5\,O \\ (C_{18}\,H_{35}\,O)_3 \end{array} \right. + 3\,O \left\{ \begin{array}{c} K \\ H \end{array} \right. = O_2 \left\{ \begin{array}{c} C_3\,H_5\,O \\ H_3 \end{array} \right. + 3\,O \left\} \begin{array}{c} K \\ C_{18}\,H_{35}\,O \end{array} \right.$$

Tristearin (Talg). Glycerin. Stearinsaures Kali.

Mit den vielbasigen Säuren und dem Glycerin erhält man auch saure Glyceride, den Aethersäuren ähnlich:

$$\text{Sulfoglycerinsäure (einbasig)} \; . \; C_3\,H_8\,SO_6 = O_3 \left\{ \begin{array}{c} C_3\,H_5\,O \\ SO_2 \\ H_3 \end{array} \right.$$

$$\text{Phosphoglycerinsäure (zweibasig)} \; C_3\,HPO_6 = O_4 \left\{ \begin{array}{c} C_3\,H_5\,O \\ PO \\ H_4 \end{array} \right.$$

§ 2503. **Zusammengesetzte Aldehyde.** — Die gleichzeitige Substitution eines Aldehydradicals und eines Säureradicals für den Wasserstoff des Typus Wasser liefert zusammengesetzte Aldehyde. Diese Körper sind für die einfachen Aldehyde, was die zusammengesetzten Aether für die Alkohole sind.

Die Existenz der Chlor- und Schwefelaldehyde macht die der zusammengesetzten Aldehyde wahrscheinlich.

Man kennt nur einen Körper dieser Art, welcher durch die Einwirkung der salicyligen Säure (Salicylhydrür) und des Chlorbenzoïl entsteht:

Salicyligsaures Benzoïl oder Benzoïlsalicylür $C_{14}H_{10}O_3 = O\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right.$

§ 2504. Glucoside. — Man kennt eine grosse Anzahl Pflanzenstoffe, welche die Eigenschaft haben, sich durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder von Fermenten in Glucose (eine isomere Zuckerart) und andere Substanzen zu verwandeln.

Diese Substanzen enthalten in der Regel viel Sauerstoff, sind auflöslich in Wasser und nicht flüchtig ohne Zersetzung. Folgende sind analysirt worden: Amygdalin (§ 1506), Salicin (§ 1597), Populin (§ 1600), Rubian und Ruberythrinsäure (§ 1754), Caïncasäure (§ 1991), Quercitrin oder Quercitrinsäure (§ 2077), Gallusgerbsäure (§ 2053), Arbutin (§ 2276), Aesculin (§ 2302), Phlorizin (§ 2329), Jalappaharz (§ 2565) u. s. w.

Gewöhnlich nimmt die organische Substanz bei ihrer Umwandlung in Glucose Wasser auf; so liefert das Salicin:

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Saligenin.}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Glucose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Da sich der Rohrzucker gleichfalls durch Säuren in Glucose verwandelt, so kann man ihn als wasserfreies Oxyd betrachten und die Glucose als Hydrat:

Rohrzucker . . . $C_{12}H_{22}O_{11} = O\left\{\begin{matrix}C_6H_{11}O_5\\C_6H_{11}O_5\end{matrix}\right.$

Glucose . . . . . $C_6H_{12}O_6 = O\left\{\begin{matrix}C_6H_{11}O_5\\H\end{matrix}\right.$

Es bestehen demnach zwischen der Glucose und dem Rohrzucker dieselben Beziehungen wie zwischen Alkohol und Aether oder zwischen einer wasserhaltigen und wasserfreien Säure; die Glucoside wären demnach gewisse Arten von zusammengesetzten Aethern. Von dieser Analogie ausgehend, versuchte ich die Glucose in Rohrzucker umzuwandeln durch Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die alkalischen Glucosate; allein es war mir unmöglich, diese Salze wasserfrei zu erhalten, selbst als ich sie lange in das trockene Vacuum brachte.

Berthelot[1]) erhielt zahlreiche Verbindungen, indem er gewisse Säuren unter starkem Druck auf Mannit, Dulcin, Pinit, Quercit wirken liess; diese Verbindungen sind den natürlichen Glucosiden ana-

1) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. XLI. 452.

log. Derselbe hat das Genauere seiner interessanten Arbeit noch nicht bekannt gemacht.

B. Sulfide.

§ 2505. Die *Sulfide* oder Derivate des Typus Wasser durch die Substitution des Radicals Schwefel für den Sauerstoff und andere Wasserstoffradicale lassen sich folgendermaassen eintheilen:

I. Positive Sulfide.	Schwefelbasen.	Primäre Derivate oder *Sulfhydrate*.
		Secundäre Derivate oder *Schwefelmetalle*.
	Schwefelalkohole.	Primäre Derivate oder *Mercaptane*.
		Secundäre Derivate oder *Aethersulfhydrate*.
	Schwefelaldehyde.	Primäre Derivate.
		Secundäre Derivate.
II. Negative Sulfide.	Säuresulfide.	Primäre Derivate oder *Schwefelsäuren*.
		Secundäre Derivate oder *Schwefelanhydride*.
III. Indifferente Sulfide.	Schwefelsalze.	
	Zusammengesetzte Schwefeläther.	
	Zusammengesetzte Schwefelaldehyde.	

Die *positiven Sulfide* umfassen die Schwefelbasen, Schwefelalkohole und Schwefelaldehyde. Den Metallbasen entsprechen die *Schwefelbasen* oder *Sulfobasen*, welche die doppelte Zersetzung unter den gewöhnlichen Umständen bewirken; diejenigen dagegen welche in Wasser löslich sind, fällen die Blei- und Silbersalze schwarz. Die *Schwefelalkohole* umfassen die Mercaptane und Schwefelwasserstoffäther; sie fällen die Blei- und Silbersalze nicht als Schwefelmetalle. Die *Schwefelaldehyde* gleichen den Schwefelalkoholen.

Die *negativen Sulfide* oder *Säuresulfide* haben mehrere Repräsentanten in der anorganischen und organischen Chemie.

Die *indifferenten Sulfide* umfassen Salze oder zusammengesetzte Aether, in welchen das Radical Sauerstoff des Typus Wasser durch sein Aequivalent Schwefel ersetzt ist.

Positive Sulfide.

§ 2506. Schwefelbasen. — Je nach den Radicalen der Basen, sind die Sulfide einfach, oder gepaart. Die einfachen Sulfide umfassen den grössten Theil der anorganischen Sulfide. Die *Hypersulfide*, welche bei der Behandlung mit Säuren Schwefel absetzen, entsprechen den Peroxydbasen (S. 655).

Die Sulfide der gepaarten Basen, welche man in der organischen

Chemie kennt, entsprechen den weiter oben (§ 2466) erwähnten und haben eine ähnliche Zusammensetzung [1]:

Schwefelmercuräthyl . . $C_4 H_{10} Hg_4 S = S \begin{cases} Hg_2 (C_2 H_5) \\ Hg_2 (C_2 H_5) \end{cases}$

* Schwefelwismuthäthyl $C_4 H_{10} Bi_2 S_2 = S_2 \begin{cases} Bi (C_2 H_5) \\ Bi (C_2 H_5) \end{cases}$

* Schwefelarsenäthyl . $C_{12} H_{30} As_2 S_2 = S_2 \begin{cases} As (C_2 H_5)_3 \\ As (C_2 H_5)_3 \end{cases}$

* Schwefelstibäthyl . $C_{12} H_{30} Sb_2 S_2 = S_2 \begin{cases} Sb (C_2 H_5)_3 \\ Sb (C_2 H_5)_3 \end{cases}$

Schwefelstibäthylium . . $C_{16} H_{40} Sb_2 S = S \begin{cases} Sb (C_2 H_5)_4 \\ Sb (C_2 H_5)_4 \end{cases}$

Schwefelstannäthyl . . $C_4 H_{10} Sn_2 S = S \begin{cases} Sn (C_2 H_5) \\ Sn (C_2 H_5) \end{cases}$

Diese Sulfide entstehen entweder durch die unmittelbare Einwirkung des Schwefels auf die Arsenide, Antimonide etc. oder durch die Einwirkung der Wasserstoff-, Ammonium-, Baryumsulfide etc. auf die Nitrate oder Chloride der entsprechenden gepaarten Basen.

Die Sulfide der gepaarten Basen bilden bald amorphe oder krystallinische Niederschläge (Schwefelstannäthyl, Schwefelmercuräthyl, Schwefelarsenäthyl, Schwefelstibäthyl), bald flüchtige Flüssigkeiten (Schwefelcacodyl). Gewöhnlich besitzen sie einen unangenehmen Geruch. Die, welche in Wasser löslich sind, fällen Blei- und Silbersalze schwarz.

Die Schwefelamidbasen, wie das Teträthylammoniumhydrat sind noch nicht beschrieben worden; sie bilden wahrscheinlich in Wasser lösliche Körper, analog dem Schwefelkalium. Man weiss wenigstens, dass

das Schwefelstibmethylium $C_8 H_{24} Sb_2 S = S \begin{cases} Sb (CH_3)_4 \\ Sb (CH_3)_4 \end{cases}$

ein grünes, amorphes, in Wasser leicht lösliches, flüchtiges Pulver bildet, welches die Metallsalze als Sulfide fällt und sich allmälig bei Luftzutritt oxydirt.

Die Verbindungen des Schwefelwasserstoffs mit den organischen Basen (*Sulfhydrate*) lassen sich stets als Ammoniumsulfide darstellen:

Anilinsulfhydrat $C_6 H_7 N, H_2 S = S \begin{cases} N (C_6 H_5) H_3 \\ H \end{cases}$

Phenylammoniumsulfid.

Diese Verbindungen sind im Allgemeinen sehr wenig beständig.

---

1) Die mit * bezeichneten Sulfide sind zweiatomig.

§ 2507. Die **Alkoholsulfide** stammen vom Typus Wasser ab durch die Substitution des Radicals Schwefel für den Sauerstoff und eines Alkoholradicals für den Wasserstoff. Je nachdem sich die Substitution auf ein oder zwei Atome Wasserstoff des Typus erstreckt, hat man *Mercaptane* (primäre Sulfide) oder *Aethersulfhydrate* (secundäre Sulfide). Beide Arten der Schwefelverbindungen stehen in demselben Verhältniss zu einander wie die Alkohole und einfachen Aether.

Zeise erhielt im Jahr 1833 das erste Mercaptan; Döbereiner verdankt man (1831) die Entdeckung des ersten Aethersulfhydrats.

α. Homologe Mercaptane mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$:

Methylsulfhydrat . . . . . $C H_4 S = S \left\{ \begin{matrix} C H_3 \\ H \end{matrix} \right.$

Aethylsulfhydrat (2 Vol.) . . $C_2 H_6 S = S \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right.$

Amylsulfhydrat . . . . . $C_5 H_{12} S = S \left\{ \begin{matrix} C_5 H_{11} \\ H \end{matrix} \right.$

Cetylsulfhydrat . . . . $C_{16} H_{34} S = S \left\{ \begin{matrix} C_{16} H_{33} \\ H \end{matrix} \right.$

u. s. w.

Diese Sulfhydrate erhält man durch Destillation der entsprechenden Sulphate (Salze der Schwefelweinsäuren) mit einem alkalischen Sulfhydrat:

$$Cl, C_2 H_5 + S \left\{ \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right. = Cl K + S \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right.$$

Chloräthyl. Kaliumsulfhydrat. Chlorkalium. Aethylsulfhydrat.

Man erhält auch die Mercaptane durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die Alkohole:

$$5 O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + P_2 S_5 = 5 S \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + PO_5$$

Aethylhydrat. Aethylsulfhydrat.

Die Mercaptane bilden übelriechende Oele oder krystallinische, in Wasser unlösliche Substanzen. Sie liefern in Berührung mit Metallen oder Metalloxyden Salze (*Mercaptide*):

Schwefelquecksilberäthyl $C_2 H_5 Hg S = S \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ Hg \end{matrix} \right.$

Gewöhnlich fällt ihre alkoholische Lösung die alkalische Lösung des Quecksilberchlorids, indem sie eine Chlorschwefelverbindung bilden:

Chlorschwefel-Quecksilberäthyl $C_2H_5HgS, HgCl = \left.\begin{matrix}S\\Cl\end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\Hg\\Hg\end{matrix}\right.$.

Mit Salpetersäure gekocht, nehmen die Mercaptane Sauerstoff auf und verwandeln sich in einbasige Säuren, welche Schwefel und Sauerstoff enthalten:

$$S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right. + 3O = O\left\{\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\H\end{matrix}\right.$$

Schwefel-Aethylwasserstoff. Aethylschweflige Säure.

β. Homologe *Schwefelwasserstoffäther* mit dem Radical C_nH_{2n+1}:

Schwefelmethyl . . . . . $C_2H_6S = S\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$

Schwefeläthyl . . . . . $C_4H_{10}S = S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$

Schwefelamyl . . . . . $C_{10}H_{22}S = S\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.$

Schwefelcetyl . . . . . $C_{32}H_{66}S = S\left\{\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right.$

u. s. w.

Man erhält diese Körper durch die Einwirkung der entsprechenden Sulphate (weinschwefelsauren Salze) mit den alkalischen Monosulfiden oder der Alkoholchloride (Chlorwasserstoffäther) auf dieselben Monosulfide:

$$Cl, C_2H_5 + S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = 2\,Cl\,K + S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$$

Chloräthyl. Kalium-Monosulfid. Chlorkalium. Schwefeläthyl.

Die Schwefelwasserstoffäther entstehen auch durch Einwirkung des Phosphorhypersulfids auf die einfachen Aether:

$$5\,O\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + P_2S_5 = 5\,S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + P_2O_5.$$

Aethyloxyd. Schwefeläthyl.

Sie erscheinen als übelriechende Oele oder krystallinische, in Wasser unauflösliche Substanzen. Sie bilden keine Salze wie die Mercaptane, fällen aber Quecksilber- und Platinchlorid, indem sie wie die Mercaptane Schwefel- und Chlorverbindungen bilden (Loir):

Chlorschwefel-Quecksilberäthyl $C_4H_{10}S, 2\,HgCl = \left.\begin{matrix}S\\Cl_2\end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\Hg_2\end{matrix}\right.$.

Mit Salpetersäure behandelt, liefern sie dieselben Sauerstoffsäuren, wie die entsprechenden Mercaptane.

Die Metallverbindungen (Mercaptide), die man aus den Mercaptanen erhalten kann, stellen offenbar gemischte Schwefelwasserstoffäther mit Alkohol- und Basisradical dar.

Das Knoblauchöl ist ein Schwefelwasserstoffäther mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$:

Schwefelallyl oder Knoblauchöl $C_6 H_{10} S = S \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 \\ C_3 H_5 \end{matrix} \right.$.

§ 2508. Man kennt auch einige *Alkoholsupersulfide* oder *Schwefelwasserstoffäther*, welche für die Schwefelwasserstoffäther das sind, was das Wasserstoffhypersulfid für den Schwefelwasserstoff oder das Wasserstoffhyperoxyd für das Wasser ist:

Methylhypersulfid . . . . $C_4 H_6 S_2 = S_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix} \right.$

Aethylhypersulfid . . . . $C_4 H_{10} S_2 = S_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right.$.

Diese Alkoholhypersulfide, von Zeise entdeckt, erhält man durch Einwirkung der Metallhypersulfide (Kalium- oder Natriumhypersulfid) auf Alkoholchloride oder äthersaure Salze. Es sind Flüssigkeiten, schwerer als Wasser, von unangenehmem Geruch, ohne Zersetzung flüchtig. Ihre alkoholische Lösung wird von essigsaurem Blei und von Quecksilberchlorid weiss gefällt. Sie werden ebenfalls durch Quecksilberoxyd angegriffen, welches sich in eine gelbe Masse verwandelt. Sie liefern mit Salpetersäure dieselben Sauerstoffsäuren wie die Mercaptane und Schwefelwasserstoffäther.

§ 2509. *Schwefelaldehyde.* Die Substitution eines Aldehydradicals (als Hydrat betrachtet) für den Wasserstoff des Typus Wasser und Radicals Schwefel für den Sauerstoff desselben Typus bildet Schwefelaldehyde. Diese Verbindungen sind sehr wenig bekannt.

Man erhält sie durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die entsprechenden Aldehyde oder Azotide (Hydramide), sowie durch die der Schwefelalkalien auf die Chloride der Aldehyde. Es sind feste oder flüssige Verbindungen, gewöhnlich von üblem Geruche:

Acetylsaures Mercaptan oder Acetosumsulfhydrat $C_2 H_4 S = S \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \end{matrix} \right.$

Sulfobenzol oder Benzosumsulfhydrat . . . $C_7 H_6 S = S \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 \\ H \end{matrix} \right.$

Negative Sulfide.

§ 2510. Die *Schwefelsäuren* stammen vom Typus Wasser ab durch Substitution des Radicals Schwefel für den Sauerstoff und eines Säureradicals für den Wasserstoff; je nachdem sich die Substitution

auf ein oder zwei Atome Wasserstoff des Typus erstreckt, hat man *Schwefelsäuren* oder *Schwefelanhydride*. Diese Körper zeigen dieselben Beziehungen zu einander wie die wasserhaltigen und wasserfreien Säuren.

α. Schwefelsäuren kennt man in der organischen Chemie nur eine sehr kleine Menge:

Schwefelcyanwasserstoffsäure $C\,H\,N\,S = S\left\{\begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix}\right.$

Schwefelessigsäure . . . $C_2\,H_4\,O\,S = S\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ H \end{matrix}\right.$

Kekule erhält die Schwefelessigsäure durch die Einwirkung des Schwefelphosphors auf Essigsäure:

$$5\,O\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ H \end{matrix}\right. + P_2\,S_5 = 5\,S\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ H \end{matrix}\right. + P_2\,O_5.$$

Essigsäure. Schwefelessigsäure.

Dieser Process lässt sich ohne Zweifel auch auf die Darstellung anderer Schwefelsäuren anwenden.

β. Schwefelanhydride.

Schwefelacetyl . . . . $C_4\,H_6\,O_2\,S = S\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix}\right.$

Schwefelbenzoïl . . . $C_{14}\,H_{10}\,O_2\,S = S\left\{\begin{matrix} C_7\,H_5\,O \\ C_7\,H_5\,O \end{matrix}\right.$

Man erhält sie durch Einwirkung der Schwefelbasen auf die Chlorsäuren:

$$2\,Cl,\,C_2\,H_3\,O + S\left\{\begin{matrix} Pb \\ Pb \end{matrix}\right. - 2\,Cl\,Pb = S\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix}\right.$$

Chloracetyl. Schwefelacetyl.

Oder auch durch Einwirkung des Phosphorhypersulfid auf die Sauerstoffanhydride:

$$5\,O\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix}\right. + P_2\,S_5 = 5\,S\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix}\right. + P_2\,O_5$$

Wasserfreie Essigsäure oder Acetyloxyd. Schwefelacetyl.

(Wahrscheinlich würde man durch Einwirkung eines Schwefelmetalls oder Schwefelcyanmetalls auf Chlorcyan Schwefelcyan erhalten.)

Indifferente Sulfide.

§ 2511. Die *Schwefelsalze* sind Salze, deren Radical Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Die Sulfarseniate, Sulfantimoniate, Sulfocyanide, Schwefelacetate u. s. w. gehören zu dieser Abtheilung.

§ 2512. Die zusammengesetzten Schwefeläther bilden zusammengesetzte Aether (§ 2496), deren Radical Sauerstoff durch das Radical Schwefel ersetzt ist. Man kennt deren nur eine kleine Zahl.

α. Es ist namentlich die homologe Reihe der Schwefelcyanäther oder *schwefelcyanwasserstoffsauren Aether* mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$, von Cahours entdeckt, zu erwähnen:

Schwefelcyanmethyl oder Methylcyansulfid . $C_4 H_3 N S = S \left\{ \begin{matrix} C H_3 \\ Cy \end{matrix} \right.$

Schwefelcyanäthyl oder Aethylcyansulfid . . $C_6 H_5 N S = S \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ Cy \end{matrix} \right.$

Schwefelcyanamyl oder Amylcyansulfid . . $C_6 H_{11} N S = S \left\{ \begin{matrix} C_5 H_{11} \\ Cy \end{matrix} \right.$

Es sind dies Flüssigkeiten, wenig oder nicht in Wasser auflöslich, ohne Zersetzung flüchtig, von sehr unangenehmem Geruch. Man erhält sie durch doppelte Zersetzung von Schwefelcyankalium und chlorwasserstoffsaurem Aether oder äthersaurem Salz (methyl-, äthylschwefelsaurem Kalk u. s. w.). Ihre alkoholische Lösung fällt die Metallsalze nicht. Mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium behandelt, liefern sie Schwefelkalium und Schwefelwasserstoffäther:

$$2S \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ Cy \end{matrix} \right. + S \left\{ \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} \right. = 2S \left\{ \begin{matrix} K \\ Cy \end{matrix} \right. + S \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right.$$

Schwefelcyanäthyl. Schwefeläthyl.

Mit Salpetersäure gekocht, liefern die Schwefelcyanwasserstoffäther dieselben Säuren wie die Mercaptane und Schwefelwasserstoffäther.

Das Oel des schwarzen Senf ist ein Schwefelcyanwasserstoffäther mit dem Alkoholradical $C_n H_{2n-1}$.

Das Schwefelcyanallyl oder Senföl . $C_4 H_5 N S = S \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 \\ Cy \end{matrix} \right.$.

Man erhält es durch Einwirkung des Schwefelcyankalium oder Schwefelcyansilber auf Jodallyl (Jodpropylen):

$$I, C_3 H_5 + S \left\{ \begin{matrix} K \\ Cy \end{matrix} \right. = I K + S \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 \\ Cy \end{matrix} \right.$$

Jodallyl. Senföl.

Es verbindet sich unmittelbar mit Ammoniak unter Bildung einer krystallisirten Basis, des Thiosinamin:

$$\underset{\text{Senföl.}}{C_4\,H_5\,N\,S} + N\,H_3 = \underset{\text{Thiosinamin.}}{C_4\,H_8\,N_2\,S}$$

Das Thiosinamin stellt einen Allylharnstoff dar, worin der Sauerstoff durch sein Aequivalent Schwefel ersetzt ist.

β. Kekulé hat den *schwefelessigsauren Aether* durch Einwirkung von Phosphorhypersulfid auf Essigäther erhalten:

$$\underset{\substack{\text{Aethylacetyl-}\\\text{oxyd.}}}{5\,O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix} \right.} + P_2\,S_5 = \underset{\substack{\text{Aethylacetyl-}\\\text{sulfid.}}}{5\,S \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix} \right.} + P_2\,O_5$$

§ 2513. Die zusammengesetzten Schwefelaldehyde stellen zusammengesetzte Aldehyde dar (§ 2503), deren Radical Sauerstoff durch das Radical Schwefel ersetzt ist.

α. Cahours hat gefunden[1]), dass man durch Behandlung der Bromaldehyde mit dem Radical $C_n\,H_{2n-1}$ folgende Homologen erhält:

$$C_2\,H_4\,Cy_2\,S_2 = S_2 \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_3 \\ H \\ Cy_2 \end{matrix} \right.$$

$$C_3\,H_6\,Cy_2\,S_2 = S_2 \left\{ \begin{matrix} C_3\,H_5 \\ H \\ Cy \end{matrix} \right.$$

$$C_5\,H_{10}\,Cy_2\,S_2 = S_2 \left\{ \begin{matrix} C_5\,H_9 \\ H \\ Cy_2 \end{matrix} \right.$$

Diese Verbindungen, welche sehr leicht krystallisiren, liefern unter Einwirkung von Ammoniak und Silberoxyd neue Derivate.

β. Das sogenannte Schwefelcyanbenzoïl (§ 1508) stellt Benzoësäurealdehyd-Sulfocyanid dar.

$$\text{Cyanbenzosumsulfid} \quad . \quad C_8\,H_5\,N\,S = S \left\{ \begin{matrix} C_7\,H_5 \\ Cy \end{matrix} \right.$$

Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, Ammoniak auf benzoësaures Aldehyd. Sie bildet Krystalle, welche bei Berührung mit Eisenchlorid die rothe Färbung der Schwefelcyanide annehmen, indem sie wieder benzoësaures Aldehyd bildet.

---

1) Privatmittheilung.

C. Selenide.

§ 2514. Die *Selenide* oder Derivate vom Typus Wasser durch Substitution des Radicals Selen für den Sauerstoff und durch die anderer Radicale für den Wasserstoff, theilt man wie die Sulfide und Oxyde in *positive Selenide,* welche die basischen und Alkoholselenide umfassen, und in *indifferente Selenide*, welche die Salze und vielleicht auch zusammengesetzte Aether enthalten, worin der Sauerstoff des Typus durch Selen ersetzt ist.

§ 2515. Die *basischen Selenide* theilt man wie die entsprechenden Sulfide in einfache und gepaarte Selenide.

§ 2516. Die *Alkoholselenide* repräsentiren ein Atom Wasser, worin das Radical Selen für den Sauerstoff substituirt ist, und ein Alkoholradical für den Wasserstoff.

Die *Selenmercaptane* sind Alkoholselenide, worin ein Atom Wasserstoff des Typus ersetzt ist; in den Selenwasserstoffäthern sind 2 Atome Wasserstoff des Typus ersetzt:

Selenwasserstoffäthyl	$C_2\,H_6\,Se$	$= Se \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ H \end{matrix} \right.$
Selenmethyl	$C_2\,H_6\,Se$	$= Se \left\{ \begin{matrix} C\,H_3 \\ C\,H_3 \end{matrix} \right.$
Selenäthyl	$C_4\,H_{10}\,Se$	$= Se \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \end{matrix} \right.$

Die Selenmercaptane und Selenwasserstoffäther erhält man durch Destillation der Selenide oder Wasserstoffselenide von metallischem Radical mit den Schwefelmethylen und -Aethylen:

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} S\,O_2 \\ C_2\,H_5 \\ K \end{matrix} \right. + Se \left\{ \begin{matrix} H \\ K \end{matrix} \right. = O_2 \left\{ \begin{matrix} S\,O_2 \\ K \\ K \end{matrix} \right. + Se \left\{ \begin{matrix} H \\ C_2\,H_5 \end{matrix} \right.$$

Aethylschwefelsaures Kali. — Schwefelsaures Kali. — Selenäthyl.

$$2\,O_2 \left\{ \begin{matrix} S\,O_2 \\ C_2\,H_5 \\ K \end{matrix} \right. + Se \left\{ \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} \right. = 2\,O_2 \left\{ \begin{matrix} S\,O_2 \\ K \\ K \end{matrix} \right. + Se \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \end{matrix} \right.$$

Aethylschwefelsaures Kali. — Schwefelsaures Kali. — Selenwasserstoffäthyl.

Diese Selenide sind übelriechende Flüssigkeiten, schwerer als Wasser.

Die Selenmercaptane reagiren auf Quecksilberoxyd wie die Schwefelmercaptane (§ 2507).

Die Selenwasserstoffäther oxydiren sich in Berührung mit Luft unter Umwandlung in gepaarte Basen; so erhält man z. B. aus Selenäthyl Selenäthyloxyd:

Selenäthyloxyd . . $C_8 H_{20} Se_2 O_2 = O_2 \left\{ \begin{matrix} Se (C_2 H_5)_2 \\ Se (C_2 H_5)_2 \end{matrix} \right.$

Salpetersäure oxydirt die Selenwasserstoffäther unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe und Bildung gepaarter Basen. Beim Versetzen dieser Nitrate mit Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure erhält man die entsprechenden Chloride und Bromide.

Man sieht aus diesen Reactionen, dass die Selenwasserstoffäther ähnliche Eigenschaften besitzen, wie die Metalle der gepaarten Basen (§ 2576). Die gepaarten Basen, welche aus den Selenwasserstoffäthern entstehen, stellen selenige Säure dar, worin der Sauerstoff zum Theil durch sein Aequivalent Aethyl ersetzt ist (§ 2466).

D. Telluride.

§ 2517. Die *Telluride* oder Derivate vom Typus Wasser, durch die Substitution des Radicals Tellur für den Sauerstoff und andrer Radicale für den Wasserstoff, werden wie die Oxyde, Sulfide und Selenide eingetheilt.

Die *basischen Telluride* umfassen die Telluride der organischen Chemie.

Die *Alkoholtelluride* haben grosse Aehnlichkeit mit den Alkoholseleniden (§ 2516). Die *Tellurwasserstoffäther* zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den Selenwasserstoffäthern:

Tellurmethyl . . $C_2 H_6 Te = Te \left\{ \begin{matrix} C H_3 \\ C H_3 \end{matrix} \right.$

Telluräthyl . . $C_4 H_{10} Te = Te \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right.$

Sie bilden übelriechende Flüssigkeiten, schwerer als Wasser, welche man durch Destillation eines alkalischen Tellurids mit schwefelsaurem Methyl oder Aethyl erhält. Sie oxydiren sich an der Luft unter Umwandlung in gepaarte Basen,

Tellurmethyloxyd . $C_4 H_{12} Te_2 O_2 = O_2 \left\{ \begin{matrix} Te (C H_3)_2 \\ Te (C H_3)_2 \end{matrix} \right.$

Telluräthyloxyd . $C_8 H_{20} Te_2 O_2 = O_2 \left\{ \begin{matrix} Te (C_2 H_5)_2 \\ Te (C_2 H_5)_2 \end{matrix} \right.$

Salpetersäure oxydirt die Tellurwasserstoffäther und verwandelt sie in salpetersaure Salze.

Typus Chlorwasserstoffsäure.

A. Chloride.

§ 2518. Die *Chloride* oder die Derivate vom Typus Chlorwasserstoffsäure durch Substitution des Wasserstoffs, lassen sich folgendermaassen eintheilen:

I. Positive Chloride.	Basische Chloride mit einfachen oder gepaarten Radicalen. Alkoholchloride oder Chlorwasserstoffäther. Aldehydchloride.
II. Negative Chloride.	Chlorsäuren.

Die *positiven Chloride* umfassen die basischen Chloride, die Alkoholchloride und die Aldehydchloride. Zu den basischen Chloriden gehören die Metallchloride der anorganischen Chemie, sowie die Chloride mit gepaarten Radicalen (Aethylmetallchloride oder Amidchloride); wie die entsprechenden Basen sind diese Chloride unter den gewöhnlichen Umständen der doppelten Zersetzung fähig; alle anorganischen oder organischen basischen Chloride fällen die Silbersalze. Die *Alkoholchloride* oder *Chlorwasserstoffäther* erfordern, wie die entsprechenden einfachen Aether, besondere Bedingungen des Druckes oder der Temperatur, um eine doppelte Zersetzung zu erleiden, z. B. um auf Silbersalze zu wirken. Die *Aldehydchloride* stimmen in dieser Beziehung mit den Alkoholchloriden überein.

Die *negativen Chloride* entsprechen den anorganischen und organischen Sauerstoffsäuren. Diese Chlorsäuren lassen sich oft an der Leichtigkeit erkennen, womit sie sich unter der Einwirkung von Wasser in Wasserstoffchlorid und Wasserstoffsäure zersetzen; zuweilen verbreiten sie in Berührung mit feuchter Luft einen mehr oder weniger starken Rauch.

Positive Chloride.

§ 2519. Basische Chloride. — Die Chloride, welche den anorganischen Basen entsprechen, sind ein-, zwei- oder dreiatomig, je nachdem die Basen selbst von einem, zwei oder drei Atomen Wasser abstammen.

α. Einatomige basische Chloride:

Chlorkalium	Cl K
Chlorsilber	Cl Ag
Chlorplatinosum oder Platinchlorür	Cl Pt

β. **Zweiatomige basische Chloride:**

Chlorplatinicum oder Platinchlorid $Cl_2\,Pt = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} pt \\ pt \end{matrix} \right.$

γ. **Dreiatomige basische Chloride:**

Chloraluminium . $Cl_3\,Al_2 = Cl_3 \left\{ \begin{matrix} al \\ al \\ al \end{matrix} \right.$

Chlorwismuth . . $Cl_3\,Bi = Cl_3 \left\{ \begin{matrix} bi \\ bi \\ bi \end{matrix} \right.$

Chlorgold . . . . $Cl_3\,Au = Cl_3 \left\{ \begin{matrix} au \\ au \\ au \end{matrix} \right.$

Die zwei- und dreiatomigen Chloride verbinden sich oft mit den einatomigen, indem sie *zusammengesetzte Chloride*, analog den Sauerstoffverbindungen bilden:

Chlorplatinsaures Kali . $Cl\,K,\ Cl_2\,Pt = Cl_3 \left\{ \begin{matrix} K \\ Pt \end{matrix} \right.$

Chlorgoldsaures Natron . $Cl\,Na,\ Cl_3\,Au = Cl_4 \left\{ \begin{matrix} Na \\ Au \end{matrix} \right.$

§ 2520. Die *Chloride der gepaarten Basen* entsprechen den oben (§ 2466) erwähnten Aethylmetallbasen:

Chlorbleiäthyl . . $C_2\,H_5\,Hg_2\,Cl = Cl,\ Hg_2\,(C_2\,H_5)$
Chlorwismuthäthyl . $C_2\,H_5\,Bi\,Cl_2 = Cl_2,\ Bi\,(C_2\,H_5)$
Chlorcacodyl . . $C_4\,H_{10}\,As\,Cl = Cl,\ As\,(C_2\,H_5)_2$
Chlorarsenäthyl . $C_8\,H_{20}\,As\,Cl = Cl,\ As\,(C_2\,H_5)_4$
Chlorstibäthyl . $C_6\,H_{15}\,Sb\,Cl_2 = Cl_2,\ Sb\,(C_2\,H_5)_3$
Chlorstannäthyl . $C_2\,H_5\,Sn\,Cl = Cl,\ Sn\,(C_2\,H_5)$
Chlorselenäthyl . $C_4\,H_{10}\,Se\,Cl_2 = Cl_2\,Se\,(C_2\,H_5)_2$
Chlortelluräthyl . $C_4\,H_{10}\,Te\,Cl_2 = Cl_2\,Te\,(C_2\,H_5)_2$

Diese Chloride entstehen aus den gepaarten Basen (oder ihren Salzen) mit Salzsäure. Sie bilden bald Oele, welche schwerer sind als Wasser (Selen-, Tellur-, Stibäthylchlorid), bald krystallisirbare in Wasser oder Alkohol lösliche Körper (Stann-, Arsen-, Wismuthäthylchlorid). Ihre Auflösung fällt die Silbersalze unmittelbar.

Die Verbindungen sämmtlicher organischer Basen mit Salzsäure lassen sich offenbar als Chlorbasen darstellen:

Chlorwasserstoffäthylamin . $C_2\,H_7\,N,\ H\,Cl = Cl,\ N\,H_3\,(C_2\,H_5)$.
Chloräthylammonium.

§ 2521. Das Quecksilberchlorid bildet mit den meisten organischen Basen oder ihren Verbindungen mit Salzsäure weisse, oft krystallinische Niederschläge, welche aus Verbindungen von Quecksilberchlorid mit der Basis oder dem salzsauren Salze derselben bestehen.

Die Zusammensetzung dieser Doppelsalze ist veränderlich. Bald enthalten sie 1 Atom Basis in Verbindung mit 1, 2, 3, 4 oder 6 Atomen Quecksilberchlorid. So verbindet sich 1 Atom Anilin mit Hg Cl,

Chlorquecksilbersaures Anilin . $C_6 H_7 N, Hg Cl = Cl, N (C_6 H_5) H_2 Hg$
Quecksilberphenilammonium-Chlorid.

1 Atom Picolin, Lutidin, Cafeïn, Strychnin, Harnstoff oder Chinoleïn mit 2 Hg Cl,

Chlorquecksilbersaures Picolin . $C_6 H_7 N, 2 Hg Cl = Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} N (C_6 H_7) Hg \\ Hg \end{array} \right.$
Quecksilberpicolylammonium- Quecksilberchlorid.

1 Atom Anilin verbindet sich mit 3 Hg Cl,

Chlorquecksilbersaures Anilin . $C_6 H_7 N, 3 Hg Cl = Cl_3 \left\{ \begin{array}{l} N (C_6 H_5) H_2 Hg \\ Hg_2 \end{array} \right.$
Quecksilberphenylammonium- Quecksilberchlorid.

1 Atom Conin oder Thiosinamin verbindet sich mit 4 Hg Cl;
1 Atom Nicotin mit 6 Hg Cl etc.

Mehrere der angeführten Verbindungen entsprechen offenbar dem weissen Präcipitat, den Ammoniak mit Quecksilberchlorid bildet:

Weisser Präcipitat . $N H_2 Hg_2 Cl = Cl, N H_2 Hg_2$
Chlorquecksilberammonium.

Bald enthalten die Niederschläge, welche man von den organischen Basen mit Quecksilberchlorid erhält, 1 Atom Basis in Verbindung mit veränderlichen Mengen Chlorwasserstoffsäure und Quecksilberchlorid. So verbindet sich 1 Atom Methylamin, Aethylamin, Sparteïn oder Narcotin mit H Cl, Hg Cl:

Chlorquecksilberäthylamin $C_2 H_7 N, H Hg, ClCl = Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} N (C_2 H_5) H_2 \\ Hg \end{array} \right.$
Chlorquecksilbermethylammonium.

1 Atom Cotarnin, Piperin, Brucin oder Strychnin verbindet sich mit H Cl, 2 Hg Cl; 1 Atom Chinin, Cinchonin oder Cinchonidin mit 2 H Cl, Hg Cl; 1 Atom Aethyl-Nicotin mit H Cl, 3 Hg Cl; 1 Atom Morphin oder Methyl-Nicotin mit H Cl, 4 Hg Cl; 1 Atom Aethyl-Methyl-Conin mit H Cl, 6 Hg Cl; 1 Atom Nicotin mit H Cl, 8 Hg Cl.

Man kennt auch eine Verbindung von neutralem schwefelsaurem Strychnin mit 4 Hg Cl.

Keine der erwähnten Chlorquecksilberverbindungen enthält Kry-

stallwasser. Man wird wahrscheinlich noch dahin gelangen, quecksilberhaltige Basen oder wenigstens Sauerstoffsalze daraus zu erhalten, welche diesen Basen entsprechen.

§ 2522. *Platinchlorid* fällt die Auflösungen fast aller organischen Basen gelb oder orange wie die Kali- und Ammoniaksalze; der Niederschlag, oft auflöslich und krystallisirbar, enthält gewöhnlich 1 Atom Basis auf 1 Atom Salzsäure und 1 Atom Platinchlorid (*neutrale Chlorplatinate*); dergleichen sind das chlorplatinsaure Codeïn, Strychnin, Anilin, Melanilin, Harmalin, Thiosinamin, Cafeïn, Amarin, Narcotin u. s. w.

Chlorplatinsaures Anilin . $C_6 H_7 N, H Cl, Pt Cl_2 = Cl_3 \left\{ \begin{matrix} N (C_6 H_5) H_2 \\ Pt \end{matrix} \right.$
Phenylammonium- Platinchlorid.

In vielen Fällen enthalten jedoch die Niederschläge (*Bichlorplatinate*) 2 (HCl, Pt Cl_2); dergleichen sind das chlorplatinsaure Sinamin, Chinin, Cinchonin, Chlorcinchonin, Bichlorcinchonin, Cyanilin, Nicotin, Flavin oder der Diphenylharnstoff.

Zweifachchlorplatinsaures Nicotin $C_{10} H_{14} N_2, 2 (H Cl, Pt Cl_2) = Cl_6 \left\{ \begin{matrix} N (C_5 H_7) H \\ N (C_5 H_7) H \\ Pt_2 \end{matrix} \right.$
Nicotylammonium-Platinchlorid.

Von diesen Verbindungen enthalten einige Krystallwasser (Codeïn, Nitrocodeïn, Chinin).

Die Chlorplatinate der organischen Basen eignen sich sehr gut zur Bestimmung der Aequivalente dieser Körper, denn sie liefern durch einfaches Erhitzen metallisches Platin. Nach den Versuchen von Anderson haben mehrere dieser Chlorplatinate die Eigenschaft, sich beim Kochen mit Wasser für sich, oder in Gegenwart eines Ueberschusses von organischer Base zu zersetzen. So zersetzt sich chlorplatinsaures Pyridin mit oder ohne Ueberschuss von Pyridin in die salzsauren Salze nachstehender Basen:

Platoso-Pyridin . $C_5 H_4 Pt N = N, C_5 H_4 Pt$
Platino-Pyridin . $C_5 H_3 Pt N = N, C_5 H_3 pt_2$.

Das chlorplatinsaure Picolin verhält sich auf ähnliche Weise.[1]) Es ist zu bemerken, dass das Platino-Pyridin (welches Platinicum

1) Chlorplatinsaures Cacodyl (§ 410) liefert gleichfalls beim Kochen, das Chlorid einer Platinbase.

enthält) wie das Platinamin (Gerhardt's Platinbase), mit Salzsäure ein zweifachsalzsaures Salz bildet, welches die Elemente des Platinchlorids und der betreffenden Base enthält:

Zweifachsalzsaures Platinamin von Gerhardt . . . . $N H_3, Pt Cl_2 = N H pt_2, 2 H Cl = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} N H_2 pt \\ H \end{matrix} \right.$

Zweifachsalzsaures Platin-Pyridin von Anderson $N C_5 H_5, Pt Cl_2 = N C_5 H_3 pt_2, 2 H Cl = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} N (C_5 H_3 pt_2) \\ H \end{matrix} \right.$

§ 2523. *Platinchlorür* verbindet sich mit mehreren organischen Basen (Methylamin, Aethylamin, Nicotin, Anilin); die Producte sind ähnlich denen, welche man unter denselben Umständen mit Ammoniak erhält. So liefern Aethylamin und Methylamin die salzsauren Salze oder Chlorplatinite platingepaarter Basen, welche Platinosum in Substitution für Wasserstoff enthalten (Bd. I, S. 689):

$$C H_5 N, Pt Cl = Cl, N (C H_2 Pt) H_3$$
Platosomethylammoniumchlorid.

$$2 C H_5 N, Pt Cl = Cl, N_2 (C H_3) (C H_2 Pt) H_5$$
Platosomethyldiammoniumchlorid.

$$2 C H_5 N, 2 Pt Cl = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} N_2 (C H_3) (C H_2 Pt) H_5 \\ Pt \end{matrix} \right.$$
Chlorplatinigsaures Platosomethyl-Diammonium.

Durch doppelte Zersetzung dieser Chloride durch Silbersalze erhält man andere Salze derselben platingepaarten Basen. *Palladiumchlorür* verhält sich zu einigen Basen wie Platinchlorür.

Goldchlorid fällt die Auflösung einer grossen Zahl organischer Basen; die Niederschläge enthalten 1 Atom Basis in Verbindung mit H Cl, Au Cl_3, zuweilen sind sie krystallisirbar:

$$C H_5 N, H Cl, Au Cl_3 = Cl_4 \left\{ \begin{matrix} N (C H_3) H_3 \\ Au \end{matrix} \right.$$
Chlorgoldsaures Methylammonium.

§ 2524. Chloralkohole oder *chlorwasserstoffsaure Aether*. — Die Substitution eines Alkoholradicals für 1 Atom Wasserstoff der Salzsäure erzeugt Chloralkohole.

α. Homologe Chloride mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$, entsprechend den Alkoholen der Reihe *α*:

Methylchlorid oder methylsalzsaurer Aether .	$C H_3 Cl = Cl, C H_3$
Aethylchlorid oder äthylsalzsaurer Aether .	$C_2 H_5 Cl = Cl, C_2 H_5$
Tetrylchlorid oder butylsalzsaurer Aether .	$C_4 H_9 Cl = Cl, C_4 H_9$
Amylchlorid oder amylsalzsaurer Aether .	$C_5 H_{11} Cl = Cl, C_5 H_{11}$
Cetylchlorid oder cetylsalzsaurer Aether .	$C_{16} H_{33} Cl = Cl, C_{16} H_{33}$

u. s. w.

β. Homologe Chloride mit dem Radical $C_n H_{n-7}$, entsprechend den Alkoholen der Reihen *γ* und *δ*:

Phenylchlorid . . . . . . $C_6 H_5 Cl = Cl, C_7 H_5$

Toluenyl- oder Benzoäthylchlorid $C_7 H_7 Cl = Cl, C_7 H_7$

u. s. w.

Die Chloride beider homologen Reihen entstehen durch Einwirkung der Salzsäure auf die Alkohole:

$$O\left\{\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right. + Cl H = O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. + Cl, C_2 H_5$$

Aethylhydrat. Aethylchlorid.

Man erhält sie auch durch die Einwirkung der Phosphorchloride auf die Alkohole:

$$O\left\{\begin{matrix} (C_2 H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right. + Cl_3, P = O_3\left\{\begin{matrix} P \\ H_3 \end{matrix}\right. + Cl_3, (C_2 H_5)_3$$

3 Atome Aethylhydrat. Phosphorige Säure. 3 Atome Aethylchlorid.

Gewisse Chloride, z. B. das des Toluenyl, entstehen durch die Einwirkung des Chlors auf die entsprechenden Hydrüre.

Die chlorwasserstoffsauren Aether sind gasförmig (Methylchlorid), flüssig oder fest (Cetylchlorid). Sie sind flüchtiger als die entsprechenden Alkohole.

Sie verhalten sich zu geistiger Kalilösung wie die zusammengesetzten Aether:

$$Cl, C_2 H_5 + O\left\{\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right. = Cl K + O\left\{\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right.$$

Aethylchlorid. Kalihydrat. Aethylhydrat.

Sie sind in der Regel beständiger als die entsprechenden bromwasserstoffsauren und besonders die jodwasserstoffsauren Aether. Frisch bereitet, fällen sie die Silbersalze nicht.

Wenn man einen chlorwasserstoffsauren Aether in der Kälte mit Natrium behandelt, so entsteht Chlornatrium und das dem angewendeten Aether entsprechende Metall,

$$2 Cl, C_8 H_{17} + Na Na = 2 Cl Na + C_8 H_{17}, C_8 H_{17}$$

Aethylchlorid. Octyl.

Anders ist die Wirkung, wenn man in der Wärme arbeitet: das Natrium nimmt eine violette Färbung an und bläht sich bedeutend auf; die Temperatur steigt, während zugleich Wasserstoff entweicht, die violette Färbung verschwindet und man erhält zuletzt eine teigige Masse aus Chlornatrium und einem Oel, welches das Hydrür des

Aldehyds (Kohlenwasserstoffs $C_n H_{2n}$) ist, welcher dem Alkohol d[illegible] angewendeten Chloride entspricht (Bouis). So erhält man aus octy[illegible] salzsaurem Aether:

$$2\,Cl,\ C_8 H_{17} + Na\,Na = 2\,Cl,\ C_8 H_{16}\,Na + HH$$
$$2\,Cl,\ C_8 H_{16}\,Na = 2\,Cl\,Na + C_8 H_{16}$$

Violette Substanz. Octylen.

Dieselbe violette Substanz entsteht auch, wenn man Natri[illegible] und Chlor zugleich auf das dem Octylalkohol entsprechende Aldehy[illegible] hydrür wirken lässt. Es verbleicht rasch an der Luft, indem [illegible] Natron und Chlornatrium bildet; Wasser, Alkohol und sauerst[illegible] haltige Flüssigkeiten überhaupt zersetzen es schnell.

γ. Die salzsauren Aether, welche dem Glycerin entsprech[illegible] haben nachstehende Zusammensetzung:

Dichlorhydrin (Dichlorglycerylwasserstoff) $C_3 H_6 O Cl_2 = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 O \\ H \end{matrix} \right.$

Epichlorhydrin (Chlorglyceryl) $C_3 H_5 O Cl = Cl,\ C_3 H_5 O$

Man kennt auch folgende Verbindungen von Glyceryloxyd [illegible] Chlorid (Berthelot):

Chlorhydrin (Oxychlorglycerylwasserstoff) . . . $C_3 H_7 O_2 Cl = \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 [illegible] \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

Acetochlorhydrin (Oxychlorglycerylacetylwasserstoff) $C_5 H_9 O_3 Cl = \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 [illegible] \\ C_2 H_3 [illegible] \\ H \end{matrix} \right.$

Benzochlorhydrin (Oxychlorglycerylbenzoïlwasserstoff) $C_{10} H_{11} O_3 Cl = \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 [illegible] \\ C_7 H_5 [illegible] \\ H \end{matrix} \right.$

Stearochlorhydrin (Oxychlorglycerylstearylwasserstoff) $C_{21} H_{41} O_3 Cl = \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 [illegible] \\ C_{18} [illegible] \\ H \end{matrix} \right.$

§ 2525. **Chloraldehyde.** — Die Substitution eines [illegible] hydradicals (als Hydrat betrachtet) für den Wasserstoff des Ty[illegible] Chlorwasserstoffsäure liefert Chloraldehyde.

Diese Verbindungen sind ein- oder zweiatomig, je nachdem [illegible] von einem oder zwei Atomen Chlorwasserstoffsäure abstammen.

α. Homologe einatomige Chloride mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$:

Chloräthylen oder Chloraldehyden (2 Vol.) $C_2 H_3 Cl = Cl,\ C_2 H_3$
Chlortritylen . . . . $C_3 H_5 Cl = Cl,\ C_3 H_5$
Chlortetrylen . . . . $C_4 H_7 Cl = Cl,\ C_4 H_7$
Chlornonylen . . . . $C_9 H_{17} Cl = Cl,\ C_9 H_{17}$

u. s. w.

Diese Verbindungen entstehen durch Einwirkung von geisti[illegible] Kalilösung auf die zweiatomigen Chloraldehyde:

$$Cl_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \end{matrix} \right. = Cl, C_2 H_3 + Cl H$$

Aethylenchlorid. Chloräthylen.

Wahrscheinlich würde man dieselben auch durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die entsprechenden Aldehyde erhalten [1]).

Sie bilden Gase (Chloräthylen) oder ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeiten, welche die Silbersalze nicht fällen und von Kali nicht angegriffen werden.

Der Einwirkung des Chlors unterworfen, binden sie Cl_2, indem sie chlorgepaarte Aldehydbichloride bilden.

Es ist zu bemerken, dass die Chloraldehyde mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$ den chlorwasserstoffsauren Aethern desselben Radicals isomer sind.

β. Homologe zweiatomige Chloride, oder *Bichloride* des Radicals $C_n H_{2n-1}$:

Aethylenchlorid oder holländische Flüssigkeit (2 Vol.) . . .	$C_2 H_4 Cl_2 = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \end{matrix} \right.$	
Tritylenchlorid	$C_3 H_6 Cl_2 = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 \\ H \end{matrix} \right.$	
Tetrylenchlorid	$C_4 H_8 Cl_2 = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} C_4 H_7 \\ H \end{matrix} \right.$	
Nonylen- oder Elaënchlorid . .	$C_9 H_{18} Cl_2 = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} C_9 H_{17} \\ H \end{matrix} \right.$	

u. s. w.

Diese Chloride entstehen durch die Einwirkung des Chlors auf die Aldehydhydrüre:

$$H, C_2 H_3 + Cl\, Cl = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \end{matrix} \right.$$

Oelbildendes Gas. Holländische Flüssigkeit.

Es sind in der Regel ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeiten; um so weniger flüchtig, je höher ihr Atomgewicht. Sie werden durch geistige Kalilösung angegriffen, welche sie in einatomige Chloride und Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Der Einwirkung des Chlors unterworfen, liefern sie chlorgepaarte Bichloride.

Das übrige Verhalten dieser Aldehydbichloride ist wenig bekannt und blos bei der holländischen Flüssigkeit untersucht. Mit starkem

1) Man weiss wenigstens, dass das dem buttersauren Aldehyd isomere Butyral mit Phosphorsuperchlorid $C_4 H_7 Cl$ liefert (Chancel).

Ueberschuss von Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre bei ungefähr 150° erhitzt, liefert sie eine Base mit Aldehydradical (C_2H_3), welche die Eigenschaft besitzt, sich unter der Einwirkung von salpetriger Säure in essigsaures Aldehyd zu verwandeln (Natanson):

$$Cl_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = Cl_2H_2 + N\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Holländische Flüssigkeit. — Basis.

Mit Einfachschwefelkalium liefert die holländische Flüssigkeit ein Schwefelaldehyd (oder sein Isomeres):

$$Cl_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = Cl_2\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.$$

Holländische Flüssigkeit. — Schwefeläthylen.

γ. Homologe zweiatomige Chloride oder *Bichloride* mit dem Radical C_nH_{2n-9}:

Chlorbenzol $C_7H_6Cl_2 = Cl_2\left\{\begin{matrix}C_7H_5\\H\end{matrix}\right.$

Chlorcumol $C_{10}H_{12}Cl_2 = Cl_2\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right.$

u. s. w.

Diese von Cahours entdeckten Aldehydchloride entstehen durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf die entsprechenden Aldehyde,

$$O\left\{\begin{matrix}C_7H_5\\H\end{matrix}\right. + Cl_2, PCl_3 = Cl_2\left\{\begin{matrix}C_7H_5\\H\end{matrix}\right. + Cl_3, PO$$

Bittermandelöl. — Phosphorsuperchlorid. — Chlorbenzol. — Phosphoroxychlorid.

Es sind dies flüchtige Flüssigkeiten, schwerer als Wasser, unangreifbar von Aetzkali. Nach meinen Beobachtungen greift Quecksilber- und Silberoxyd das Chlorid des Benzoësäurealdehyd (Chlorbenzol) lebhaft an unter Bildung von Benzoësäurealdehyd (Bittermandelöl),

$$Cl_2\left\{\begin{matrix}C_7H_5\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. = Cl_2\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}C_7H_5\\H\end{matrix}\right.$$

Clorbenzol. — Bittermandelöl.

Mit geistiger Kalilösung behandelt, liefern diese Aldehydchloride Schwefelaldehyde:

$$Cl_2\left\{\begin{matrix}C_7\,H_5\\H\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = Cl_2\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}C_7\,H_5\\H\end{matrix}\right.$$

Chlorbenzol. Schwefelkalium. 2 Atome Chlorkalium. Schwefelbenzol.

Negative Chloride.

§ 2526. Säurechloride. — Die Substitution eines Säureradicals für das Radical Wasserstoff des Typus Chlorwasserstoffsäure liefert die Säurechloride.

Jede Sauerstoffsäure hat ihr entsprechendes Chlorid. Einer einbasigen Säure entspricht ein *einatomiges* Chlorid; einer zweibasigen Säure ein *zweiatomiges* Chlorid; einer dreibasigen Säure ein *dreiatomiges* Chlorid.

α. Einatomige Chloride, welche von einem Atom Chlorwasserstoffsäure abstammen und einbasigen Säuren entsprechen; 2 Volume eines solchen Chlorids enthalten ein Atom des Radicals Chlor, wenn sie bei Einwirkung der anorganischen Basen in den Zustand eines metallischen Chlorids übergehen.

Homologe Chloride mit dem Radical $C_n\,H_{2n-1}\,O$:

Chloracetyl (2 Vol.)	$C_2\,H_3\,O\,Cl$	$= Cl,\ C_2\,H_3\,O$
Chlorbutyryl . .	$C_4\,H_7\,O\,Cl$	$= Cl,\ C_4\,H_7\,O$
Chlorvaleryl . .	$C_5\,H_9\,O\,Cl$	$= Cl,\ C_5\,H_9\,O$
Chlorpelargyl . .	$C_9\,H_{17}\,O\,Cl$	$= Cl,\ C_9\,H_{17}\,O$

u. s. w.

Verschiedene Chloride:

Chlorcyan . . .	$C\,N\,Cl$	$= Cl,\ Cy$
Chlorbenzoïl . .	$C_7\,H_5\,O\,Cl$	$= Cl,\ C_7\,H_5\,O$
Chlorcinnamyl . .	$C_9\,H_7\,O\,Cl$	$= Cl,\ C_9\,H_7\,O$
Chlorsalicyl . . .	$C_7\,H_5\,O_2\,Cl$	$= Cl,\ C_7\,H_5\,O_2$

u. s. w.

Man erhält die Säurechloride durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids oder -Superchlorürs auf die Säuren,

$$O\left\{\begin{matrix}C_7\,H_5\,O\\H\end{matrix}\right. + Cl_3,\ P\,Cl_2 = \frac{Cl,\ C_7\,H_5\,O}{Cl\,H} + Cl_3,\ P\,O;$$

Benzoësäure. Phosphorsuperchlorid. Chlorbenzoïl + Chlorwasserstoffsäure. Phosphoroxychlorid.

$$O_3\left\{\begin{matrix}(C_2\,H_3\,O)\\H,\end{matrix}\right. + Cl_3\,P = O_3\left\{\begin{matrix}P\\H_3\end{matrix}\right. + Cl_3,\ (C_2\,H_3\,O)_3$$

3 Atome Essigsäure. Phosphorsuperchlorür. Phosphorige Säure. 3 Atome Chloracetyl.

oder durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorürs oder -Oxychlorids (Chlorphosphoryl) auf die alkalischen Salze der Säuren:

$$O_3 \left\{ \begin{matrix} (C_2\,H_3\,O)_3 \\ K_3 \end{matrix} \right. + Cl_3,\,PO = O_3 \left\{ \begin{matrix} PO \\ K_3 \end{matrix} \right. + Cl_3,\,(C_2\,H_3\,O)_3$$

3 Atome essigsaures Kali. Phosphoroxychlorid. Phosphorsaures Kali. 3 Atome Chloracetyl.

Zuweilen erhält man auch Chlorsäuren durch die Einwirkung des Chlors auf die entsprechenden Hydrüre (Aldehyde),

$$H,\,C_7\,H_5\,O + Cl\,Cl = Cl,\,C_7\,H_5\,O + Cl\,H$$

Benzoïlhydrür. Benzoïlchlorid.

Die Chlorsäuren erscheinen in der Regel als flüchtige, rauchende Flüssigkeiten, das Chlorcyan ist gasförmig. Sie sind bemerkenswerth wegen der Leichtigkeit, womit sie sich bei Berührung mit Wasser oder den Derivaten des Wassers (Alkohole, Alkalien und alkalische Salze), Ammoniak und seinen Derivaten (Amide, organische Basen) umwandeln.

In Berührung mit Wasser verwandeln sie sich in Chlorwasserstoffsäure und einbasige Säure,

$$Cl,\,C_2\,H_3\,O + O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. = Cl\,H + O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ H \end{matrix} \right.$$

Chloracetyl. Essigsäure.

Zu den anorganischen Basen verhalten sie sich auf ähnliche Weise,

$$Cl,\,C_2\,H_3\,O + O \left\{ \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} \right. = Cl\,K + O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ K \end{matrix} \right.$$

Chloracetyl. Essigsaures Kali.

Mit den Alkoholen liefern sie zusammengesetzte Aether,

$$Cl,\,C_2\,H_3\,O + O \left\{ \begin{matrix} H \\ C_2\,H_5 \end{matrix} \right. = Cl\,H + O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_2\,H_5 \end{matrix} \right.$$

Chloracetyl. Alkohol. Essigsaures Aethyl.

Mit den alkalischen Salzen erzeugen sie wasserfreie Säuren:

$$Cl,\,C_2\,H_3\,O + O \left\{ \begin{matrix} K \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix} \right. = Cl\,K + O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix} \right.$$

Chloracetyl. Essigsaures Kali. Wasserfreie Essigsäure.

$$Cl, C_2 H_3 O + O \left\{ \begin{matrix} K \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right. = Cl K + O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right.$$

Chloracetyl. Benzoësaures Kali. Wasserfreie Essigbenzoësäure.

Mit Ammoniak (oder kohlensaurem Ammoniak) liefern sie primäre Amide,

$$Cl, C_7 H_5 O + N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. = Cl H + N \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

Chlorbenzoïl. Benzamid.

Mit den organischen Basen liefern sie Alcalamide:

$$Cl, C_7 H_5 O + N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. = Cl H + N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_7 H_5 O \\ H \end{matrix} \right.$$

Chlorbenzoïl. Anilin. Benzanilid.

Mit den primären Amiden liefern sie secundäre Amide:

$$Cl, C_7 H_5 O + N \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ H \\ H \end{matrix} \right. = Cl H + N \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_7 H_5 O \\ H \end{matrix} \right.$$

Chlorbenzoïl. Salicylamid. Benzoïl-Salicylamid.

β. Zweiatomige Chloride, oder *Dichloride*, welche von zwei Atomen Chlorwasserstoffsäure abstammen und den zweibasigen Säuren entsprechen; 2 Volume eines solchen Dichlorids enthalten 2 Atome des Radicals Chlor, wenn sie unter Einwirkung anorganischer Basen in den Zustand eines metallischen Chlorids übergehen.

Verschiedene negative Dichloride:

Chlorcarbonyl oder Kohlenstoffoxychlorid	$C O Cl_2 = Cl_2, C O$
Chlorsuccinyl	$C_4 H_4 O_2 Cl_2 = Cl_2, C_4 H_4 O_2$
Chlorpyrocitryl	$C_5 H_4 O_2 Cl_2 = Cl_2, C_5 H_4 O_2$.

Man erhält ähnliche organische Dichloride durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die Anhydride der zweibasigen organischen Säuren:

$$O, C_4 H_4 O_2 + Cl_3, P Cl_2 = Cl_2, C_4 H_4 O_2 + Cl_3, PO$$

Wasserfreie Bernsteinsäure. Phosphorsuperchlorid. Chlorsuccinyl. Phosphoroxychlorid.

Die negativen Dichloride haben grosse Aehnlichkeit mit den Monochloriden und verhalten sich auch wie diese zu den Reagentien.

In Dampfzustand betrachtet, enthalten die Dichloride eine doppelte Menge Chlor von der, welche in dem nämlichen Volum eines Monochlorids enthalten ist:

2 Vol. Chlorbenzoïl = $Cl, C_7 H_5 O$.
2 Vol. Chlorcarbonyl = $Cl_2 C O$.

Zu den anorganischen Verbindungen lassen sich folgende Dichloride zählen:

Chlorsulfuryl, oder chlorschweflige Säure $SO_2 Cl_2 = Cl_2, S O_2$.
Chlorchromyl oder Chlorchromsäure $Cr_2 O_2 Cl_2 = Cl_2, Cr_2 O_2$.

γ. Dreiatomige Chloride oder *Trichloride*, welche von drei Atomen Chlorwasserstoffsäure abstammen und den dreibasischen Säuren entsprechen; 2 Volume eines solchen Trichlorids enthalten 3 Atome des Radicals Chlor, wenn sie bei Einwirkung anorganischer Basen in den Zustand eines metallischen Chlorids übergehen. Das einzige Trichlorid einer organischen Säure, welches man kennt, ist das feste Chlorcyan:

Festes Chlorcyan (oder Cyanuryl) $C_3 Cr_3 N_3 = Cl_3 Cy_3$

Es verwandelt sich durch Alkalien in Cyanurat und verhält sich zu den übrigen Reagentien wie die negativen Mono- und Dichloride.

Folgende anorganische Verbindungen stellen Säuretrichloride mit dreiatomigen Radicalen dar:

Chlorphosphor (Protochlorid) . . . . . $P Cl_3 = Cl_3 P$
Chlorphosphoryl (Phosphoroxychlorid) . . $PO Cl_3 = Cl_3, PO$
Chlorsulfophosphoryl (Phosphorsulfochlorid) $PS Cl_3 = Cl_3, PS$
Chlorbor . . . . $B Cl_3 = Cl_3, B$

In Dampfzustand enthalten die Trichloride die dreifache Menge von der, welche in demselben Volum Monochlorid enthalten ist:

2 Vol. Chlorbenzoïl $Cl, C_7 H_5 O$.
2 Vol. Chlorphosphoryl Cl_3, PO.

§ 2527. *Chloride der gepaarten Säuren*. — Den Säuren mit chlorgepaarten, nitro- und sulfogepaarten (§ 2484) Radicalen entsprechen Chloride, nach Bildungsweise und Eigenschaften ganz ähnlich den Chloriden der Säuren mit normalen Radicalen:

Trichloracetylchlorid oder
Aldehydsuperchlorid . . $C_2 Cl_4 O = Cl, C_2 (Cl_3) O$.
Chlorbenzoïlchlorid . . $C_7 H_4 Cl_2 O = Cl, C_7 H_4 (Cl) O$
Nitrobenzoïlchlorid . . $C_7 H_4 Cl NO_3 = Cl, C_7 H_4 (NO_2) O$
Sulfophenylchlorid . . $C_6 H_5 Cl SO_2 = Cl, C_6 H_5 (SO_2)$;

u. s. w.

Diese Chloride erhält man im Allgemeinen durch Einwirkung

des Phosphorsuperchlorids auf die gepaarten Säuren, oder durch die des Phosphoroxychlorids auf die alkalischen Salze dieser Säuren.

Unter dem Einflusse der alkalischen Basen liefern sie Chlorid und das alkalische Salz der entsprechenden gepaarten Säure. Sie verhalten sich übrigens zu den andern Reagentien wie die Chloride der normalen Säuren.

Die Amid- und Alcalamidsäuren haben gleichfalls ihre Chloride: Pebal erhielt zuerst das

Chlor-Phenyl-Aconityl-Ammonium oder
das Chlorid der Aconitanilinsäure . $C_{12} H_8 NClO_3 = Cl, N(C_6 H_3 O_3) (C_6 H_5)$.

B. Bromide.

§ 2528. Die *Bromide* oder Derivate des Typus Chlorwasserstoffsäure durch Substitution des Radicals Brom für Chlor und andere Radicale mit Wasserstoff lassen sich wie die Chloride unterabtheilen in:

I. Positive Bromide.	*Basenbromide* mit einfachen oder gepaarten Radicalen. *Alkoholbromide* oder Bromwasserstoffäther. *Aldehydbromide.*
II. Negative Bromide.	*Säurebromide.*

Diese Verbindungen haben denen der entsprechenden Chloride völlig analoge Eigenschaften.

Positive Bromide.

§ 2529. Die Basenbromide verhalten sich wie die Basenchloride und haben auch dieselbe Zusammensetzung.

Die *Bromide der gepaarten Basen* zeigen denen der oben (§ 2520) erwähnten Chloride ähnliche Eigenschaften und werden auch durch dieselben Processe erhalten.

§ 2530. Alkoholbromide oder *Bromwasserstoffäther.* — Die Substitution des Radicals Brom für das Chlor der Alkoholchloride liefert die entsprechenden Bromide.

Diese Verbindungen entstehen aus Bromwasserstoffsäure und Alkoholen, oder aus Bromphosphor und Alkoholen. Sie sind minder flüchtig als die Chlorwasserstoffäther, gleichen ihnen aber in den übrigen Eigenschaften und verhalten sich auch ebenso zu den Reagentien.

§ 2531. Aldehydbromide. — Die Substitution des Radi-

cals Brom für das Chlor der Aldehydchloride liefert die entsprechenden Bromide.

Die Aldehydbromide erhält man aus Brom und den Aldehydhydrüren, sie gleichen den Aldehydchloriden, doch sind sie minder flüchtig. Man kennt ein- und zweiatomige Bromide (Bibromide).

α. Einatomige Bromide mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$.

Bromäthyl oder Aldehydenbromid .	$C_2 H_3 Br = Br, C_2 H_3$
Bromtritylen	$C_3 H_5 Br = Br, C_3 H_5$
Bromtetrylen	$C_4 H_7 Br = Br, C_4 H_7$
Bromamylen	$C_5 H_9 Br = Br, C_5 H_9$.

Flüchtige Flüssigkeiten, welche man aus den zweiatomigen Bromiden durch geistige Kalilösung erhält.

β. Homologe zweiatomige Bromide mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$.

Bromäthylen .	$C_2 H_4 Br_2 = Br_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \end{matrix} \right.$
Bromtritylen .	$C_3 H_6 Br_2 = Br_2 \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 \\ H \end{matrix} \right.$
Bromtetrylen .	$C_4 H_8 Br_2 = Br_2 \left\{ \begin{matrix} C_4 H_7 \\ H \end{matrix} \right.$
Bromamylen .	$C_5 H_{10} Br_2 = Br_2 \left\{ \begin{matrix} C_5 H_9 \\ H \end{matrix} \right.$

Diese Bromide entstehen durch die unmittelbare Einwirkung des Broms auf die Aldehydhydrüre *α*. Es sind dies flüchtige Flüssigkeiten, welche geistige Kalilösung in Bromwasserstoffsäure und einatomige Bromide zersetzt. Sie sind um so weniger flüchtig, je höher ihr Atomgewicht ist.

Negative Bromide.

§ 2532. Säurebromide. — Die Substitution des Radicals Brom für das Chlor und eines negativen Radicals für den Wasserstoff im Typus Chlorwasserstoffsäure liefert Säurebromide. Sie entstehen durch die Einwirkung der Säurechloride auf gewisse metallische Bromide; man erhält sie gleichfalls aus Phosphorsuperbromid und Säuren. Sie besitzen ähnliche Eigenschaften wie die Säurechloride.

Bromcyan	$CNBr = Br, Cy$
Brombenzoïl .	$C_7 H_5 BrO = Br, C_7 H_5 O$.

Die anorganischen Basen verwandeln diese Säurebromide in Metallbromide und Sauerstoffsalze (der Cyan- und Benzoësäure).

C. Jodide.

§ 2533. Die *Jodide* oder Derivate des Typus Chlorwasserstoffsäure durch Substitution des Radicals Jod für das Chlor und von

andern Radicalen für den Wasserstoff lassen sich gleichfalls wie die Chloride und Bromide unterabtheilen in:

I. *Positive Jodide.* { *Basenjodide*, mit einfachen oder gepaarten Radicalen. *Alkoholjodide*, oder Jodwasserstoffäther. *Aldehydjodide.*

II. *Negative Jodide.* { *Säurejodide.*

Die Jodide gleichen in ihren Eigenschaften den entsprechenden Bromiden und Chloriden.

Positive Jodide.

§ 2534. Die *Basenjodide* haben dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechenden Chloride und Bromide.

§ 2535. Die *gepaarten Basenjodide* entsprechen den gepaarten Chloriden (§ 2520) und sind auch ähnlich zusammengesetzt. Man erhält sie entweder aus den gepaarten Basen mit Jodwasserstoffsäure oder aus den entsprechenden Salzen (§ 2466),

$$O \left\{ \begin{matrix} As\,(CH_3)_2 \\ As\,(CH_3)_2 \end{matrix} \right. + 2\,I\,H = O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + 2\,I,\,As\,(CH)_2$$

Cacodyloxyd. Jodcacodyl.

oder mittelst Jod und den Arsen- oder Antimonverbindungen etc. der Alkohole,

$$As\,(C_2\,H_5)_3 + I\,I = I_2,\,As\,(C_2\,H_5)_3$$

Jodäthyl. Jodarsenäthyl.

oder durch die Einwirkung gewisser Metalle auf die Jodalkohole in der Sonne oder bei erhöhter Wärme,

$$I,\,C_2\,H_5 + Hg\,Hg = I,\,Hg_2\,(C_2\,H_5);$$

Jodäthyl. Jodquecksilberäthyl.

oder durch Einwirkung der Jodalkohole auf die Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder Antimonalkohole,

$$I,\,C_2\,H_5 + N\,(C_2\,H_5)_3 = I,\,N\,(C_2\,H_5)_4$$

Jodäthyl. Stickstoffäthyl (Triäthylamin). Jodteträthyl-Ammonium.

$$I,\,C_2\,H_5 + P\,(C_2\,H_5)_3 = I,\,P\,(C_2\,H_5)_4,$$

Jodäthyl. Phosphoräthyl. Jodtetraphosphäthyl-Ammonium.

$$I,\,C_2\,H_5 + As\,(C_2\,H_5)_3 = I,\,As\,(C_2\,H_5)_4,$$

Jodäthyl. Arsenäthyl. Jodarsenäthylium.

$$I,\,C_2\,H_5 + Sb\,(C_2\,H_5)_3 = I,\,Sb\,(C_2\,H_5)_4$$

Jodäthyl. Antimonäthyl. Jodstibäthylium.

Die gepaarten Basenjodide bilden Flüssigkeiten, schwerer als Wasser (Jodcacodyle, Aethylcacodyl) oder in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, welche die Silbersalze unmittelbar niederschlagen.

Man bedient sich derselben häufig, um durch doppelte Zersetzung andere Verbindungen mit äthylmetallischen Basen zu erhalten.

Jodquecksilber liefert mit den organischen Basen Verbindungen (Jodmercurate), welche den Chlormercuraten (§ 2521) ähnlich sind. So erhält man aus dem Nicotin:

$$\text{Nicotinjodmercurat } C_{10}\,H_{14}\,N_2,\ 2\,(HI,\ HgI) = I_4 \left\{ \begin{array}{l} N\,(C_5\,H_7)\,H \\ N\,(C_5\,H_7)\,H \\ Hg_2 \end{array} \right.$$

Jodquecksilber-Nicotylammonium.

§ 2536. Jodalkohole oder *Jodwasserstoffäther*. — Die Substitution des Radicals Jod für das Chlor der Chloralkohole liefert die entsprechenden Jodide.

Diese Verbindungen entstehen aus Jodwasserstoffsäure und Alkoholen oder aus Jodphosphor und Alkoholen. Sie sind nicht so flüchtig wie die Chlorwasserstoffäther.

Sie sind auch nicht so beständig; zuweilen zersetzen sie sich schon durch die Einwirkung des Lichtes:

$$\underset{\text{Jodäthyl.}}{I,\ C_2\,H_5} + \underset{\text{Jodäthyl.}}{I,\ C_2\,H_5} = \underset{\text{Aethyläthylür.}}{C_2\,H_5,\ C_2\,H_5} + I\,I$$

Sie verhalten sich zu den anorganischen Basen wie die Chlorwasserstoffäther und die zusammengesetzten Aether.

Die Leichtigkeit, womit die Jodwasserstoffäther von den Reagentien angegriffen werden, macht sie vorzugsweise zur Darstellung anderer Verbindungen durch doppelte Zersetzung geeignet; so erhält man mit Zink in der Wärme in einer zugeschmolzenen Röhre,

$$\underset{\text{Jodäthyl.}}{2\,I,\ C_2\,H_5} + Zn\,Zn = 2\,IZn + \underset{\text{Aethyläthylür.}}{C_2\,H_5,\ C_2\,H_5};$$

durch geistige Auflösung,

$$\underset{\text{Jodäthyl.}}{I,\ C_2\,H_5} + \underset{\text{Aethyl-Kalium-oxyd.}}{O \left\{ \begin{array}{l} K \\ C_2\,H_5 \end{array} \right.} = IK + O \left\{ \begin{array}{l} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \end{array} \right.;$$

durch die Silbersalze der Säuren,

$$I, C_2H_5 + O \left\{ \begin{matrix} Ag \\ C_2H_3O \end{matrix} \right. = IAg + O \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix} \right.$$

Jodäthyl. Silber-Acetyloxyd (essigsaures Silber). Aethyl-Acetyloxyd (Essigsäureäther).

durch Ammoniak:

$$I, C_2H_5 + N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. = IH + N \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

Jodäthyl. Aethylwasserstoff-Azotid (Aethylamin).

Mit Quecksilber, Zinn, Arsenik etc. erhitzt oder der Sonne ausgesetzt, erzeugen die Jodwasserstoffäther Jodide der gepaarten Säuren (§ 2535).

§ 2537. Jodaldehyde. — Die Substitution des Radicals Jod für das Radical Chlor der Chloraldehyde liefert die entsprechenden Jodide.

Diese Verbindungen sind wenig bekannt, ein- oder zweiatomig. Das Jodaldehyden ist ein Jodaldehyd mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$:

Jodid des essigsauren Aldehyds oder des Acetosum . $C_2H_3I = I, C_2H_3$

Die unmittelbare Einwirkung des Jods auf ölbildendes Gas, welches ein Aldehydhydrür darstellt, liefert ein zweiatomiges Jodaldehyd:

Jodäthylen . . $C_2H_4I_2 = I_2 \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix} \right.$

Diese Verbindung wird durch geistige Kalilösung in einatomiges Jodid und Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Es ist zu bemerken, dass die Jodaldehyde mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$ den Jodwasserstoffäthern mit demselben Radical isomer sind; vielleicht sind beide Arten der Jodide identisch. Das Jodallyl C_3H_5I stellt in der That dieselbe Verbindung dar wie das dem Propionaldehyd entsprechende Jodid.

Negative Jodide.

§ 2538. Säurejodide. — Die Substitution des Radicals Jod für das Chlor und eines negativen Radicals für den Wasserstoff im Typus Salzsäure liefert Säurejodide. Diese Verbindungen entstehen durch Einwirkung der Säurechloride auf die Jodide gewisser Metalle:

$$Cl, C_7H_5O + IK = ClK + I, C_7H_5O$$

Chlorbenzoïl. Jodbenzoïl.

Die Säurejodide besitzen ähnliche Eigenschaften wie die Säurechloride, nur sind sie weit veränderlicher.

Man würde vielleicht auch durch die Einwirkung von Jod und Phosphor auf die entsprechenden Säuren negative Jodide erhalten.

D. Fluoride.

§ 2539. Die *Fluoride* oder Derivate des Typus Chlorwasserstoffsäure durch Substitution des Radicals Fluor für das Chlor und andrer Radicale für den Wasserstoff werden wie die Chloride, Bromide und Jodide in *positive Fluoride* (Basen- und Alkoholfluoride) und in *negative Fluoride* (Säurefluoride) eingetheilt.

Unter den organischen Verbindungen kennt man kaum ein oder zwei Alkoholfluoride oder Fluorwasserstoffäther.

E. Cyanide[1].

§ 2540. Die *Cyanide* oder Derivate des Typus Chlorwasserstoffsäure durch Substitution des Radicals Cyan, Chlor und andrer Radicale für den Wasserstoff zerfallen in:

I. *Positive Cyanide.* { *Basencyanide* oder eigentliche Cyanide, *Alkoholcyanide*, Cyanwasserstoffäther oder Nitrile.

II. *Negative Cyanide* oder *Säurecyanide*.

Positive Cyanide.

§ 2541. Die Basencyanide haben dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechenden Chloride, Bromide und Jodide.

Sie können sich unter einander selbst verbinden und bilden eine grosse Menge von zusammengesetzten Cyaniden oder Polycyaniden (§ 169).

§ 2542. Die Cyanalkohole oder *Cyanwasserstoffäther*, zuweilen mit der Benennung *Nitrile* bezeichnet, stammen von dem Typus Chlorwasserstoffsäure ab durch Substitution des Radicals Cyan für das Chlor und eines Alkohol für den Wasserstoff. Pelouze hat im Jahre 1834 den ersten Cyanwasserstoffäther beschrieben; Fehling erhielt 1844 eine ähnliche Substanz (Benzonitril) durch Destillation eines Ammoniaksalzes; später, 1847, haben Dumas, Mala-

---

1) Man könnte auch die Cyanide unter den Typus Wasserstoff bringen.

guti und Leblanc, sowie Frankland und Kolbe die Identität der Cyanwasserstoffäther hergestellt, welche man aus den Alkoholen erhält, und der Producte, welche durch Entwässerung der Ammoniaksalze entstehen.

α. Homologe Cyanide mit dem Radical $C_n\ H_{2n+1}$:

Cyanmethyl oder Acetonitril . $C_2\ H_3\ N = Cy,\ CH_3$

Cyanäthyl oder Propionitril . $C_3\ H_5\ N = Cy,\ C_2\ H_5$

Cyantetryl oder Valeronitril . $C_5\ H_9\ N = Cy,\ C_4\ H_9$ etc.

β. Homologe Cyanide mit dem Radical $C_n\ H_{2n-7}$:

Cyanphenyl oder Benzonitril . $C_7\ H_5\ N = Cy,\ C_6\ H_5$

Cyancumenyl oder Cumonitril $C_{10}\ H_{11}\ N = Cy,\ C_9\ H_{11}$ etc.

Man erhält die Cyanwasserstoffäther entweder durch doppelte Zersetzung, indem man Cyankalium mit einem Aethylsulphat (oder einem homologen Salze) destillirt,

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} SO_3 \\ C_2\ H_5 \\ K \end{matrix} \right. + CyK = O_2 \left\{ \begin{matrix} SO \\ K \\ K \end{matrix} \right. + Cy,\ C_2\ H_5$$

Kaliumäthylsulphat. Cyankalium. Kalisulphat. Cyanäthyl.

oder durch die Einwirkung der Wärme oder der wasserfreien Phosphorsäure auf die Ammoniaksalze homologer Säuren mit dem Radical $C_n\ H_{2n-1}$ und $C_n\ H_{2n-7}$:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_3\ O \\ NH_4 \end{matrix} \right. - 2\ H_2\ O = Cy,\ CH_3:$$

Essigsaures Ammoniak. Cyanmethyl.

$$O \left\{ \begin{matrix} C_3\ H_5\ O \\ NH_4 \end{matrix} \right. - 2\ H_2\ O = Cy,\ C_2\ H_5$$

Propionsaures Ammoniak. Cyanäthyl.

$$O \left\{ \begin{matrix} C_7\ H_5\ O \\ NH_4 \end{matrix} \right. - 2\ H_2\ O = Cy,\ C_6\ H_5$$

Benzoësaures Ammoniak. Cyanphenyl.

Letztere Methode gestattete Cyanide zu erhalten, welche den noch nicht isolirten Alkoholen entsprechen.

Die Cyanwasserstoffäther bilden gewöhnlich flüchtige Flüssigkeiten, deren Geruch an den der Cyanwasserstoffsäure erinnert. Mit concentrirten Säuren oder Alkalien behandelt, binden sie Wasser und

regeneriren die Ammoniaksalze, aus denen sie hervorgehen. Diese Umwandlung ist ähnlich der, welche die Cyanwasserstoffsäure selbst zu erleiden vermag (§ 200): in der That wandelt sich die Cyanwasserstoffsäure durch die Einwirkung der Alkalien in Ammoniak und ameisensaures Alkali um; unter denselben Umständen wird Cyanmethyl Ammoniak und ameisensaures Alkali liefern, worin der Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist, d. h. essigsaures Alkali, etc.

$$CyH + O\left\{\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right. + H_2O = O\left\{\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right. + NH_3;$$

Cyanwasserstoff. — Ameisensaures Kali.

$$Cy, CH_3 + O\left\{\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right. + H_2O = O\left\{\begin{matrix}C(CH_3)O\\K\end{matrix}\right. + NH_3;$$

Cyanmethyl. — Methylameisensaures oder essigsaures Kali.

$$Cy, C_2H_5 + O\left\{\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right. + H_2O = O\left\{\begin{matrix}C(C_2H_5)O\\K\end{matrix}\right. + NH_3$$

Cyanäthyl. — Aethylameisensaures oder propionsaures Kali.

Man hat die Alkohole aus ihren Cyaniden noch nicht erhalten können.

§ 2543. Als *gepaarte Cyanwasserstoffäther* kennt man folgende Körper:

Cyantrichlormethyl oder Chloracetonitril . . . $C_2Cl_3N = Cy, CCl_3$

Cyannitrophenyl oder Nitrobenzonitril . . $C_7H_4N_2O_2 = Cy, C_6H_4(NO_2)$

Erstere Verbindung liefert mit siedender Kalilösung trichloressigsaures, letztere nitrobenzoësaures Salz.

Negative Cyanide.

§ 2544. Säurecyanide. — Die Substitution des Radicals Cyan für Chlor und eines negativen Radicals für den Wasserstoff im Typus Chlorwasserstoffsäure liefert die Säurecyanide.

Diese Verbindungen entstehen durch die Einwirkung der Säurechloride auf gewisse Metallcyanide.

$$Cl, C_7H_5O + CyHg = ClHg + Cy, C_7H_5O$$

Chlorbenzoïl. — Cyanbenzoïl.

Sie besitzen denen der Säurechloride ähnliche Eigenschaften.

Das freie Cyan (Cyansäurecyanid) muss zu den negativen Cy-

den gezählt werden, denn es verhält sich zu den Alkalien wie
lor-, Brom- und Jodcyan:

$$\mathrm{Cy\,Cy} + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right. = \mathrm{CyK} + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cy}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right.$$

Freies Cyan. — Cyankalium. — Cyansaures Kali.

$$\mathrm{Cl\,Cy} + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right. = \mathrm{ClK} + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cy}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right.$$

Chlorcyan. — Chlorkalium. — Cyansaures Kali.

$$\mathrm{Br\,Cy} + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right. = \mathrm{BrK} + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cy}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right.$$

Bromcyan. — Bromkalium. — Cyansaures Kali.

Man wird ohne Zweifel Cyan erhalten, wenn man ein Cyan-
ll mit Chlorcyan behandelt.

Nach Analogie reiht sich das freie Chlor, Brom und Jod offen-
auch an die Classe der negativen Chloride, Bromide und Jodide.

$$\mathrm{Cl\,Cl} + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right. = \mathrm{ClK} + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right.$$

Freies Chlor. — Chlorkalium. — Unterchlorigsaures Kali.

Typus Ammoniak.

A. Azotide.

§ 2545. Die *Azotide* oder Derivate des Typus Ammoniak
Substitution des Wasserstoffs sind *primär*, *secundär* oder *ter-*
je nachdem sich diese Substitution auf ein, zwei oder drei
Wasserstoff erstreckt. Sie lassen sich auf folgende Weise ein-
l:

itive otide.	*Basenazotide.*	Primäre Derivate.
		Secundäre Derivate.
		Tertiäre Derivate.
	Alkohol-azotide.	Primäre Derivate oder *Amidbasen.*
		Secundäre Derivate oder *Imidbasen.*
		Tertiäre Derivate oder *Nitrilbasen.*
	Aldehyd-azotide.	Primäre Derivate.
		Secundäre Derivate.
		Tertiäre Derivate.

Anhang: *Unbestimmte Azotide* (Pflanzenbasen, etc.).

II. Negative Azotide.	*Säureazotide.*	Primäre Derivate oder primäre *Amide.* Secundäre Derivate oder secundäre *Amide.* Tertiäre Derivate oder tertiäre *Amide.*
III. Indifferente Azotide.	*Amidsalze.* *Alcalamide.*	

Die *positiven Azotide* sind solche, in denen ein basisches Alkohol- oder Aldehydradical für den Wasserstoff des Typus Ammoniak substituirt ist. Sie umfassen im Allgemeinen die *organischen Basen.* Diese Körper unterscheiden sich durch die Eigenschaft, welche sie mit dem Ammoniak theilen, sich unmittelbar mit den Säuren zu Salzen zu vereinigen, welche des doppelten Austausches unter den gewöhnlichen Umständen fähig sind nach Art der Salze, die man mit Säuren und Metallbasen erhält:

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}N\,O_2\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}N\;\;O_2\\N\;H_4\end{matrix}\right.;$$

Ammoniak. Salpetersäure. Salpetersaures Ammoniak oder Ammonium.

$$N\left\{\begin{matrix}C_2\,H_5\\H\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}N\,O_2\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}N\,O_2\\N\,(C_2\,H_5)\,H_3\end{matrix}\right.$$

Aethylamin. Salpetersäure. Salpetersaures Aethylamin oder Aethylammonium.

Ebenso stellt stets eine mit den Elementen des Wassers verbundene organische Base ein basisches Oxyd (eine *Amid- oder Ammonbase,* § 2467, welche vom Ammoniumhydrat abstammt) dar, welches der doppelten Zersetzung mit den Säuren fähig ist, um Salze zu bilden:

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}H\\N\,H_4\end{matrix}\right.;$$

Ammoniak. Ammoniumhydrat.

$$N\left\{\begin{matrix}C_2\,H_5\\H\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}H\\N\,(C_2\,H_5)\,H_3\end{matrix}\right.$$

Aethylamin. Aethylammoniumhydrat.

Man kennt übrigens mehrere ähnliche basische Oxyde, welche positiven Azotiden entsprechen, wie das Platinamin oder Platinammonium, das Tetrăthylammoniumhydrat, etc.:

$$O \left\{ \begin{array}{l} H \\ Npt_2\,H_2 \end{array} \right. ;$$
Platinammoniumhydrat.

$$O \left\{ \begin{array}{l} H \\ N\,(C_2\,H_5)_4 \end{array} \right. .$$
Tetrăthylammoniumhydrat.

$$O \left\{ \begin{array}{l} N\,O_2 \\ Npt_2\,H_2 \end{array} \right. ;$$
Salpetersaures Platinammonium.

$$O \left\{ \begin{array}{l} N\,O_2 \\ N\,(C_2\,H_5)_4 \end{array} \right. .$$
Salpetersaures Tetrăthylammonium.

Die *negativen Azotide* sind jene, worin ein Radical Säure für den Wasserstoff des Typus Ammoniak substituirt ist. Sie umfassen jene Verbindungen, die man gewöhnlich mit dem Namen *Amide* bezeichnet: bald verbinden sich diese Amide wie Basen mit den Säuren, bald verbinden sie sich nicht damit; gewöhnlich vermögen sie ein Atom Wasserstoff für das Radical der Metallbasen (Quecksilber-, Silber-, Kupferoxyd) auszutauschen und so Amidsalze (§ 2561) zu bilden.

Mehrere Amide können selbst die Elemente des Wassers binden, um saure Oxyde (vom Ammoniumhydrat abstammende *Amidsäuren*) zu bilden, welche der doppelten Zersetzung mit den Basen fähig sind, um Sauerstoffsalze zu bilden:

$$O \left\{ \begin{array}{l} H \\ N\,(C_4\,H_4\,O_2)\,H_2 \end{array} \right. ;$$
Succinylammoniumhydrat oder Succinaminsäure.

$$O \left\{ \begin{array}{l} Ag \\ N\,(C_4\,H_4\,O_2)\,H_2 \end{array} \right.$$
Succinaminsaures Silber.

Die *indifferenten Azotide* sind jene, worin sich zugleich ein Radical Basis, Alkohol oder Aldehyd und ein Radical Säure für den Wasserstoff des Typus Ammonium substituirt finden. Sie umfassen die Amidsalze und Alcalamide, z. B. Benzanilid.

Positive Azotide.

§ 2546. Basenazotide. — Die Substitution eines Radicals Basis für den Wasserstoff des Typus Ammoniak liefert die Basenazotide.

Diese Verbindungen sind offenbar für das Kali, Natron, Queck-

silberoxyd und den Metallbasen überhaupt, was die Amide für ihre entsprechenden Säuren. Es wurden davon untersucht:

Kaliumwasserstoffazotid, Kaliumamidür genannt . . . . $N\left\{\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right.$

Kaliumazotid (die olivengrüne Substanz von der Einwirkung der Wärme auf das Amidür) . . . . $N\left\{\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\right.$

Natriumwasserstoffazotid . . . . $N\left\{\begin{matrix}Na\\H\\H\end{matrix}\right.$

Kupferazotid (Cuprosum) . . . . $N\left\{\begin{matrix}Cu_2\\Cu_2\\Cu_2\end{matrix}\right.$

Quecksilberazotid (Mercuricum) . . . . $N\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\\Hg\end{matrix}\right.$

(Knallsilber und Knallgold stellen gleichfalls ähnliche Amide dar.)

Diese Azotide entstehen durch die Einwirkung des Ammoniak und der Metalle oder der entsprechenden Oxyde.

Mit Wasser oder Säuren behandelt liefern sie stets Ammoniak wie die Amide. (Das Kupferazotid liefert mit verdünnten Säuren ein Kupfersalz und ein Ammoniaksalz; das Quecksilberazotid löst sich in verdünnter Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Ammoniak und Quecksilber.)

§ 2547. Alkoholazotide. — Die Substitution eines Alkoholradicals für den Wasserstoff des Typus Ammoniak liefert mehrere Reihen *flüchtiger Basen,* welche Alkoholazotide darstellen.

Je nachdem sich die Substitution auf ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff erstreckt, kann man diese Verbindungen in primäre, secundäre und tertiäre Basen eintheilen.

α. Primäre Basen oder Hofmann's Amidbasen. Sie stellen ein Atom Ammoniak dar, worin 1 Atom Wasserstoff durch das Radical Alkohol ersetzt ist. Die beiden homologen Hauptreihen sind:

Primäre homologe Basen mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$, entsprechend den Alkoholen der Reihe *α*:

Methylamin oder Methylwasserstoffazotid . . . . . . $CH_5N = N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right.$

Aethylamin oder Aethylwasserstoffazotid . . . . . . $C_2H_7N = N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$



Tritylamin (Propylamin) oder Tritylwasserstoffazotid . . $C_3 H_9 N = N \begin{cases} C_3 H_7 \\ H \\ H \end{cases}$

Tetrylamin (Butylamin) oder Tetrylwasserstoffazotid . . $C_4 H_{11} N = N \begin{cases} C_4 H_9 \\ H \\ H \end{cases}$

Amylamin oder Amylwasserstoffazotid . . . . $C_5 H_{13} N = N \begin{cases} C_5 H_{11} \\ H \\ H \end{cases}$

u. s. w.

Primäre homologe Basen mit dem Radical $C_n H_{2n-7}$, entsprechend den Alkoholen der Reihe δ:

Anilin (Phenylamin) oder Phenylwasserstoffazotid . . . $C_6 H_7 N = N \begin{cases} C_6 H_5 \\ H \\ H \end{cases}$

Toluidin oder Toluenylwasserstoffazotid . . . . $C_7 H_9 N = N \begin{cases} C_7 H_7 \\ H \\ H \end{cases}$

Xylidin oder Xylenylwasserstoffazotid . . . . $C_8 H_{11} N = N \begin{cases} C_8 H_9 \\ H \\ H \end{cases}$

Cumidin oder Cumenylwasserstoffazotid . . . . $C_9 H_{13} N = N \begin{cases} C_9 H_{11} \\ H \\ H \end{cases}$

u. s. w.

Die genannten Basen entstehen: durch die Einwirkung des Ammoniaks auf die Jod- oder Bromwasserstoffäther (Hofmann):

$$I, C H_3 + N \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases} = I H + N \begin{cases} C H_3 \\ H \\ H \end{cases};$$

Jodmethyl. Methylamin.

durch Einwirkung des Kali auf die Cyan- oder Cyanuräther (Wurtz):

$$N \begin{cases} C O \\ C H_3 \end{cases} + O_2 \begin{cases} H_2 \\ K_2 \end{cases} = N \begin{cases} C H_3 \\ H \\ H \end{cases} + O_2 \begin{cases} C O \\ K_2 \end{cases};$$

Cyansaures Methyl. 2 Atome Kalihydrat. Methylamin. Kohlensaures Kali.

$$N_3 \begin{cases} (C O)_3 \\ (C H_3)_3 \end{cases} + O_6 \begin{cases} H_6 \\ K_6 \end{cases} = N_3 \begin{cases} (C H_3)_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{cases} + O_6 \begin{cases} (C O)_3 \\ K_6 \end{cases}$$

Cyanursaures Methyl. 6 At. Kalihydrat. 3 At. Methylamin. 3 At. kohlensaures Kali.

durch Einwirkung der alkalischen Sulfhydrate (Zinin) von essigsaurem Eisen (Bechamp), oder andrer reducirender Agentien auf gewisse nitrogepaarte Kohlenwasserstoffe:

$$C_6H_5(NO_2) + 3\,H_2S = N\begin{cases}C_6H_5\\ H\\ H\end{cases} + 2\,H_2O + 3\,S.$$

Nitrobenzin. Anilin.

Man hat ebenso die Bildung mehrerer der genannten Basen (Methylamin, Aethylamin, Tetrylamin, Anilin) bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Substanzen beobachtet; so findet man sie im Steinkohlen-Theeröl, im Knochenöl oder Dippel'schen Thieröl, etc. Der Indigo liefert Anilin durch Destillation mit Aetzkali.

Die Basen der beiden genannten homologen Reihen zeigen folgende Eigenschaften: sie sind flüchtig ohne Zersetzung, verbinden sich unmittelbar mit den Säuren wie das Ammoniak, und scheiden sich von ihren Salzen auf Zusatz von Kali:

$$N\begin{cases}CH_3\\ H\\ H\end{cases} + ClH = Cl,\,N(CH_3)H_3$$

Methylamin. Chlorwasserstoffsäure. Chlormethylammonium.

$$N\begin{cases}CH_3\\ H\\ H\end{cases} + O\begin{cases}NO_2\\ H\end{cases} = O\begin{cases}N(CH_3)H_3\\ NO_2\end{cases}$$

Methylamin. Salpetersäure. Salpetersaures Methylammonium.

Wie das Ammoniak, so erzeugen die aufgeführten Basen bei ihrer Einwirkung auf die Anhydride den Amiden und Amidsäuren ähnliche Verbindungen. Ebenso wirken sie auf die Aether unter Bildung von indifferenten Azotiden und Alkohol.

$$N_2\begin{cases}(CH_3)\\ H_2\\ H_2\end{cases} + O_2\begin{cases}C_2O_3\\ (C_2H_5)_2\end{cases} = N_2\begin{cases}(CH_3)_2\\ C_2O_3\\ H_2\end{cases} + O_2\begin{cases}H_2\\ (C_2H_5)_2\end{cases}.$$

2 Atome Methylamin. Oxalsaures Aethyl. Dimethyloxamid. 2 Atome Alkohol.

Sie werden von den Chlorsäuren angegriffen und verwandeln sich in indifferente Azotide unter Vertauschung eines Atoms Wasserstoff gegen ein Atom Säure:

$$N\left\{\begin{array}{l}C_6\,H_5\\ H\\ H\end{array}\right. + Cl,\ C_7\,H_5\,O = N\left\{\begin{array}{l}C_6\,H_5\\ C_7\,H_5\,O\\ H\end{array}\right. + Cl\ H.$$

Anilin. Chlorbenzoïl. Benzanilid.

Mit den Alkoholbromiden oder Jodiden (Brom- oder Jodwasserstoffäthern) in Berührung gebracht, verwandeln sie sich in secundäre Basen unter Vertauschung eines Atoms Wasserstoff gegen ein Alkoholradical:

$$N\left\{\begin{array}{l}C\,H_3\\ H\\ H\end{array}\right. + I,\ C\,H_3 = N\left\{\begin{array}{l}C\,H_3\\ C\,H_3\\ H\end{array}\right. + I\ H.$$

Methylamin. Jodmethyl. Dimethylamin.

Sie werden durch salpetrige Säure in salpetrigsauren Aether oder in Alkohol verwandelt unter Entwicklung von Stickstoffgas:

$$N\left\{\begin{array}{l}C_2\,H_5\\ H\\ H\end{array}\right. + O_3\left\{\begin{array}{l}N\\ N\end{array}\right. = N\,N + \frac{O_2\left\{\begin{array}{l}C_2\,H_5\\ N\end{array}\right.}{O\left\{\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right.}$$

Aethylamin. Salpetrigsaures Aethyl plus Wasser.

$$2\,N\left\{\begin{array}{l}C_6\,H_5\\ H\\ H\end{array}\right. + O_3\left\{\begin{array}{l}N\\ N\end{array}\right. = 2\,N\,N + \frac{O_2\left\{\begin{array}{l}(C_6\,H_5)_2\\ H_2\end{array}\right.}{O\left\{\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right.}$$

Anilin. 2 At. Phenylhydrat plus Wasser.

Letztere Wirkung ist ganz ähnlich der, welche das Ammoniak bei Berührung mit salpetriger Säure erleidet; man weiss in der That, dass sich das salpetrigsaure Ammoniak durch Erhitzen in Stickstoff [1]) und Wasser verwandelt. Man hat also:

$$2\,N\left\{\begin{array}{l}H\\ H\\ H\end{array}\right. + O_3\left\{\begin{array}{l}N\\ N\end{array}\right. = 2\,N\,N + O_3\left\{\begin{array}{l}H_3\\ H_3\end{array}\right..$$

Ammoniak. Salpetrige Säure. Stickstoff. 3 At. Wasser.

β. Secundäre Basen oder Hofmann's Imidbasen. Sie stellen

1) Der freie Stickstoff ist das Amid der salpetrigen Säure.

ein Atom Ammoniak dar, dessen 2 Atome Wasserstoff ersetzt sind durch ein Alkoholradical.

Secundäre homologe Basen mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$:

Dimethylamin oder Dimethylwasserstoffazotid . . . . $C_2 H_7 N = N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{cases}$

Methyl-Aethylamin oder Methyl-Aethyl-Wasserstoffazotid . $C_3 H_9 N = N \begin{cases} CH_3 \\ C_2 H_5 \\ H \end{cases}$

Diamylamin oder Diamylwasserstoffazotid . . . . . $C_{10} H_{23} N = N \begin{cases} C_5 H_{11} \\ C_5 H_{11} \\ H \end{cases}$

u. s. w.

Secundäre homologe Basen mit dem Radical $C_n H_{2n-7}$ und $C_n H_{2n+1}$.

Aethylphenylamin (Aethylanilin) oder Phenyl-Aethyl-Wasserstoffazotid . . . . $C_8 H_{11} N = N \begin{cases} C_6 H_5 \\ C_2 H_5 \\ H \end{cases}$

Aethyltoluidin oder Toluenyl-Aethyl-Wasserstoffazotid . $C_9 H_{13} N = N \begin{cases} C_7 H_7 \\ C_2 H_5 \\ H \end{cases}$

u. s. w.

Diese Basen entstehen durch die Einwirkung von Jod- oder Bromwasserstoffäther auf die primären Basen.

Rücksichtlich der Eigenschaften bieten die secundären Basen die grösste Analogie mit den primären. Wenn man die secundären Basen mit Jodwasserstoffäthern behandelt, so erhält man die tertiären Basen.

Den erwähnten secundären Basen ist noch das Conin und Piperidin beizufügen, zwei flüchtige Basen, deren Zusammensetzung durch folgende Formeln ausgedrückt wird:

Piperidin . . . $C_5 H_{11} N = N \begin{cases} C_5 H_{10} \\ H \end{cases}$,

Conin . . . . $C_8 H_{15} N = N \begin{cases} C_8 H_{14} \\ H \end{cases}$.

In diesen beiden Basen sind die Radicale $C_5 H_{10}$ und $C_8 H_{14}$ das Aequivalent von H_2. Die Beziehungen zwischen denselben sind noch nicht bekannt. (S. S. 777 Aldehydazotide.)

γ. Tertiäre Basen oder Nitrilbasen. Sie stellen ein Atom Ammoniak dar, worin 3 Atome Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt sind.

Tertiäre homologe Basen mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$:

Trimethylamin oder Trimethylazotid . . . . $C_3 H_9 N = N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$

Methyl-Diäthylamin oder Methyl-Diäthylazotid . . . . $C_5H_{13}N = N\begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$

Methyl-Aethyl-Amylamin oder Methyl-Aethyl-Amylazotid . $C_8H_{19}N = N\begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{cases}$

Tricetylamin oder Tricetylazotid . . . . $C_{48}H_{99}N = N\begin{cases} C_{16}H_{33} \\ C_{16}H_{33} \\ C_{16}H_{33} \end{cases}$

u. s. w.

Tertiäre homologe Basen mit dem Radical C_nH_{2n+1} und C_nH_{2n-7}:

Methyl-Aethyl-Phenylamin oder Methyl-Aethyl-Phenylazotid $C_9H_{13}N = N\begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$

Diäthyl-Toluidin oder Diäthyl-Phenylazotid . . . . . $C_{11}H_{17}N = N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_7H_7 \end{cases}$

u. s. w.

Diese Basen entstehen durch die Einwirkung der Jodwasserstoffäther auf secundäre Basen:

$$N\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{cases} + I, CH_3 = N\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases} + IH;$$

Dimethylamin. Jodmethyl. Trimethylamin.

sowie durch Destillation der Ammoniakbase (§ 2467):

$$O\begin{cases} N(C_2H_5)_4 \\ H \end{cases} = N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases} + C_2H_4 + H_2O$$

Teträthylammoniumhydrat. Triäthylamin. Aethylen.

$$I, N(C_2H_5)_4 = N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases} + I, C_2H_5$$

Jodteträthylammonium. Triäthylamin. Jodäthyl.

Gewisse tertiäre Basen entstehen auch unter andern Umständen; man findet Trimethylamin in der Häringslake, in Chenopodium vulvaria u. s. w.

Die tertiären Basen haben grosse Aehnlichkeit mit den primären und secundären; doch unterscheiden sie sich darin, dass sie, mit den Jodätherarten behandelt, das Jodid einer Ammoniakbase erzeugen.

Nach dieser Eigenschaft kann man auch folgende homologe Basen (Radical $C_n H_{2n-5}$, äquivalent H_3) als tertiäre betrachten, welche man bei der trocknen Destillation thierischer Substanzen erhalten hat:

Pyridin . .	$C_5 H_5 N$	$= N, C_5 H_5$
Picolin . .	$C_6 H_7 N$	$= N, C_6 H_7$
Lutidin . .	$C_7 H_9 N$	$= N, C_7 H_9$
Collidin . .	$C_8 H_{11} N$	$= N, C_8 H_{11}$
Parvolin . .	$C_9 H_{13} N$	$= N, C_9 H_{13}$.

Die tertiären Basen sind den S. 769 angeführten primären Basen ähnlich. Die chemischen Beziehungen ihrer Radicale sind noch nicht bekannt.

Es ist noch zu bemerken, dass viele in den Pflanzen natürlich vorkommende Basen, welche bis jetzt untersucht worden sind (Nicotin, Strychnin, Morphin, Codeïn, Chinin, Cinchonin), zur Classe der tertiären gehören. Diese Pflanzenbasen sind mit Ausnahme des Nicotin dadurch merkwürdig, dass sie sauerstoffhaltige Radicale enthalten; da viele davon 2 Atome Stickstoff enthalten, so ist es möglich, dass sie in die Classe der Diazotide einzureihen sind.

§ 2548. *Azotide der gepaarten Alkohole.* — Man kennt mehrere Azotide, deren Alkoholradical Chlor, Brom, Jod, Platin oder Nitryl in Substitution für ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff enthält, oder deren Alkoholradical mit dem Radical Jod oder Cyan verbunden ist. Diese gepaarten Azotide entstehen entweder durch unmittelbare Einwirkung von Chlor, Brom, Jod oder Cyan auf organische Basen, oder durch Umwandlung anderer gechlorter, gebromter oder nitrirter Basen. Aus den Platinchloriden kann man die platingepaarten Azotide erhalten.

Die chlorgepaarten Azotide erhält man, indem man Chlorgas auf die Basen wirken lässt, oder durch Umwandlung gewisser Substanzen, welche bereits ein chlorgepaartes Radical enthalten:

$$\text{Bichloräthylamin} \quad C_4 H_5 Cl_2 N = N\begin{cases} C_4 H_3 (Cl_2) \\ H \\ H \end{cases}$$

$$\text{Chloranilin} \;.\;.\; C_6 H_6 Cl N = N\begin{cases} C_6 H_4 (Cl) \\ H \\ H \end{cases}$$

$$\text{Bichloranilin} \;.\;.\; C_6 H_5 Cl_2 N = N\begin{cases} C_6 H_3 (Cl_2) \\ H \\ H \end{cases}$$

$$\text{Trichloranilin} \;.\; C_6 H_4 Cl_3 N = N\begin{cases} C_6 H_2 (Cl_3) \\ H \\ H \end{cases}$$

Bichloräthylamin und Trichloranilin entstehen durch unmittelbare Einwirkung des Chlors. Chloranilin und Bichloranilin sind die Producte der Umwandlung des Chlorisatin und Bichlorisatin unter der Einwirkung von Kalihydrat (das einfache Anilin erhält man gleichfalls mittelst Kalihydrat aus dem einfachen Isatin).

Bichloräthylamin und Trichloranilin verbinden sich nicht wie die einfachen entsprechenden Basen (Aethylamin und Anilin) mit den Säuren; wohl aber thut dieses das Chloranilin und Bichloranilin.

Die drei gechlorten vom Anilin abstammenden Basen bieten ein merkwürdiges Beispiel dieser *Reihung* von Eigenschaften, welche man in den organischen Substanzen wahrnimmt, worin gewisse Elemente durch andere ersetzt sind. In der That ist das Anilin eine sehr starke Basis; es verbindet sich leicht mit den Säuren, treibt das Ammoniak beim Kochen aus seinen Salzen und fällt Zink-, Eisen- und Thonerdesalze. Auch das Chloranilin ist eine gut charakterisirte Base, es liefert auch mit Säuren gut krystallisirbare Salze; aber statt das Ammoniak aus seinen Lösungen zu verdrängen, wird es davon gefällt und fällt Zink-, Eisen- und Thonerdesalze nicht mehr; das Chloranilin ist demnach eine schwächere Base als Anilin. Diese Basicität ist noch weniger ausgesprochen im Bichloranilin, welches, während es sich wie Anilin und Chloranilin in Säuren auflöst, doch nur wenig beständige Salze bildet. Das Trichloranilin endlich entbehrt der Eigenschaft, sich in Säuren aufzulösen und damit zu verbinden, ganz.

Die *bromgepaarten Azotide* entstehen durch dieselben Processe wie die chlorgepaarten Azotide und zeigen ähnliche Charaktere.

Die *jodgepaarten Azotide* entstehen durch Einwirkung des Jods auf die Basen:

$$\text{Jodäthylamin} \quad . \quad . \quad C_2H_5I_2N = N\begin{cases} C_2H_3(I_2) \\ H \\ H \end{cases}$$

$$\text{Jodanilin} \quad . \quad . \quad . \quad C_6H_6IN = N\begin{cases} C_6H_4(I) \\ H \\ H \end{cases}$$

Das Jodanilin bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze.

Bei der Einwirkung des Jods auf die Pflanzenbasen, welche den Alkoholen nicht entsprechen, bemerkt man lediglich eine einfache Aufnahme von Jod und keine Substitution von Jod für Wasserstoff. In Alkohol oder Jodkalium gelöst, liefert das Jod mit diesen Pflanzenbasen roth oder braun gefärbte, zuweilen krystallisirbare Niederschläge. Diese Niederschläge enthalten: 1 Atom Basis in Verbin-

dung mit I_2 (Nitroharmin), Chinin [1]) oder 2 At. Basis mit I_2 (Cinchonin), mit 3 I_2 (Nicotin, Codeïn, Papaverin, Brucin) und mit 5 I_2 (Papaverin); oder 4 At. Basis mit 3 I_2 (Strychnin, Brucin, Morphin). Jodnicotin und Jodchinin bilden bestimmte Salze mit den Säuren. Die anorganischen Basen scheinen bei ihrer Einwirkung auf diese jodgepaarten Basen einfache Basen zu regeneriren, indem sie Jodsalz und jodsaures Salz zugleich bilden; wenigstens ist diese Wirkungsweise beim Nicotin beobachtet worden.

Die cyangepaarten Basen entstehen durch unmittelbare Einwirkung des Cyans auf einige Basen (Hofmann); sie enthalten das Alkoholradical in Verbindung mit Cyan:

$$\text{Cyanilin} \quad . \quad . \quad 2\,C_6\,H_7\,N,\,Cy_2 = N_2 \begin{cases} (C_6\,H_5)\,Cy_2 \\ C_6\,H_5 \\ H_2 \\ H_2 \end{cases}$$

$$\text{Cyanotoluidin} \quad 2\,C_7\,H_9\,N,\,Cy_2 = N_2 \begin{cases} (C_7\,H_7)\,Cy_2 \\ C_7\,H_7 \\ H_2 \\ H_2 \end{cases}$$

Es sind dies Basen, welche mit Säuren krystallisirbare Salze liefern. (Das Codeïn bildet mit dem Cyan das Cyancodeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$, Cy_2. Anderson. — Das Harmalin verbindet sich mit Cyanwasserstoffsäure und das Product, das Cyanwasserstoffharmalin, $C_{13}H_{14}N_2O$, Cy H ist gleichfalls ein Alkali; das Nitroharmalin liefert eine ähnliche Verbindung. Fritzsche.)

Diese cyangepaarten Basen sind nicht zu verwechseln mit andern den Typus Ammoniak darstellenden Basen, worin das Radical Wasserstoff durch das Radical Cyan ersetzt ist; letztere Classe von Basen entsteht gewöhnlich durch die Einwirkung von Chlorcyan auf Alkoholazotide. (Man vgl. Cyanalcalamide.)

Die *nitrogepaarten Azotide* enthalten Nitryl NO_2 in Substitution für den Wasserstoff des Alkoholradicals:

$$\text{Nitranilin} \quad . \quad . \quad C_6\,H_6\,(NO_2)\,N = N \begin{cases} C_6\,H_4\,(NO_2) \\ H \\ H \end{cases}$$

Das Nitranilin entsteht durch Reduction des Binitrobenzin (binitrogepaarten phensauren Alkoholhydrürs) mittelst Ammoniakschwefelhydrat (Hofmann und Muspratt), ebenso wie das Anilin durch Reduction des Nitrobenzin durch dasselbe Mittel.

---

1) Im Bisulphat, § 2190.

Die *sulfogepaarten Azotide* sind nicht bekannt. Man sollte untersuchen, ob man die hierher gehörigen Körper nicht erhielte, wenn man den Wasserstoff der sulfogepaarten Alkoholhydrüre durch Nitryl NO_2 ersetzt. Aus Sulfobenzid $C_{12} H_{10} SO_2$ und rauchender Salpetersäure z. B. könnte man den Körper $C_{12} H_8 (NO_2)_2 SO_2$ und aus diesem Product und Ammoniaksulfhydrat den Körper $C_{12} H_8 (NH_2)_2 SO_2$ erhalten. Dieser wäre eine Base, welche 2 Atome Anilin darstellt, worin 2 At. Wasserstoff des Radical Phenyl durch SO_2 ersetzt sind, ohne dass es jedoch das ihm isomere Sulfanilid (ein indifferentes Azotid) wäre.

$$C_{12} H_8 (N H_2)_2 S O_2 = N_2 \left\{ \begin{array}{c} (C_6 H_4) \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right. = N_2 \left\{ \begin{array}{c} (C_6 H_5)_2 \\ S O_2 \\ H_2 \end{array} \right.$$

Basis. Sulfamid.

Die *platingepaarten Azotide* erhält man gewöhnlich nur in Verbindung mit Säuren, d. h. als Chlorid, chlorplatinigsaures oder anderes Salz (§ 2522). Man stellt sie in dieser Form dar durch Einwirkung des Platinchlorür oder Chlorid auf die Basen. Die gepaarten Basen, welche dadurch entstehen, sind zu unterscheiden, je nachdem sie das Radical Platinosum (Pt, äquivalent H) oder das Radical Platinicum ($Pt = pt_2$, äquivalent H_2) enthalten.

§ 2549. *Aldehydazotide.* — Die Substitution eines Radicals Aldehyd (als Hydrat betrachtet) für den Wasserstoff des Typus Ammoniak liefert die Aldehydazotide.

Diese Aldehyde sind zweierlei Art: sie sind entweder basisch wie die Alkoholazotide, oder ohne basische Reaction wie die Säureazotide (wie die Amide).

α. Die *Aldehydbasen* bieten die grösste Analogie mit den primären flüchtigen Basen mit Alkoholradicalen. Durch Behandlung der holländischen Flüssigkeit (Aldehydbichlorid) mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak erhielt Cloëz folgende Verbindungen:

Basis [1]), siedend bei 115° $C H_3 N = N \left\{ \begin{array}{c} C H \\ H \\ H \end{array} \right.$

---

1) Diese Base scheint das Zersetzungsproduct einer andern Base $C_4 H_{10} N_2$ ($= C H_3 N + C_3 H_7 N$) zu sein, welche durch Einwirkung von 2 Atomen Ammoniak auf 2 Atome holländische Flüssigkeit entsteht:

$$N_2 H_6 + 2 C_2 H_4 Cl_2 = C_4 H_{10} N_2 + 4 H Cl.$$

Basis, siedend gegen 200° $C_2 H_5 N = N \begin{cases} C_2 H_3 \\ H \\ H \end{cases}$

Vielleicht muss auch das Piperidin (§ 2173), dessen Formel der des Valerianaldehyds entspricht, in die Classe der Aldehydazotide eingereiht werden; indessen ist zu erwägen, dass das Piperidin, nach seinem Verhalten zu den Jodwasserstoffäthern, vielmehr als secundäre Base zu betrachten ist, welche ein Aldehyd- und ein Alkohol-radical enthält [1],

$$C_5 H_{11} N = N \begin{cases} C_2 H_3 \\ C_3 H_7 \\ H \end{cases}$$

$$= N \begin{cases} C\ H \\ C_4 H_9 \\ H \end{cases}$$

Aus Natanson's [2]) Beobachtungen geht hervor, dass die Basis, welche dem Essigsäureaceton entspricht, dieses Aldehyd liefert, wenn man sie mit salpetriger Säure (oder salpetrigsaurem Silber) behandelt:

$$2\,N \begin{cases} C_2 H_3 \\ H \\ H \end{cases} + O_3 \begin{cases} N \\ N \end{cases} = 2\,N\,N + \frac{2\,O \begin{cases} C_2 H_3 \\ H \end{cases}}{O \begin{cases} H \\ H \end{cases}}$$

Base. Salpetrige Säure. Stickstoff 2 Atome Aldehyd plus Wasser.

Da die Aldehyde mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$ den Alkoholen mit demselben Radical isomer sind, so wäre es auch möglich, dass gewisse flüchtige Basen mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$ nicht Aldehyden, sondern Alkoholen entsprechen.

β. Die *Hydramide* gleichen den Säureazotiden (Amiden) durch die Abwesenheit der basischen Eigenschaften; die, welche man erhalten hat, stammen von zwei Atomen Ammoniak ab:

Hydrobenzamid $C_{21} H_{18} N_2 = N_2 \begin{cases} (C_7 H_6)_3 \\ H_3 \end{cases}$

Salhydramid $C_{21} H_{18} N_2 O_3 = N_2 \begin{cases} (C_7 H_6 O)_3 \\ H_3 \end{cases}$

---

1) Das Piperidin könnte demnach ein Acetonazotid sein.

2) Natanson nimmt an, dass diese nach Cloëz (gegen 200°) ohne Zersetzung flüchtige Base fix und nicht flüchtig sei.

Anishydramid	$C_{24} H_{24} N_2 O_3$	$= N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_8 H_7 O)_3 \\ H_3 \end{matrix} \right.$
Cinnhydramid .	$C_{27} H_{24} N_2$	$= N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_9 H_7)_3 \\ H_3 \end{matrix} \right.$
Furfuramid	$C_{15} H_{12} N_2 O_3$	$= N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_5 H_3 O)_3 \\ H_3 \end{matrix} \right.$

Diese Hydramide entsprechen den Aldehyden der Reihen γ und δ; Laurent hat die erste (Hydrobenzamid) entdeckt. Man erhält sie durch die Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyde,

$$3\,O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right. = 3\,O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_7 H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix} \right.$$

Bittermandelöl. Hydrobenzamid.

Sie bilden krystallisirbare Substanzen, unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol, nicht flüchtig ohne Zersetzung.

Auf höhere Temperatur erhitzt, verwandeln sie sich nach Bertagnini in isomere Basen (Hydrobenzamid bildet Amarin; Anishydramid Anisin).

Mit Schwefelwasserstoff behandelt liefern sie Schwefelaldehyde (Cahours):

$$N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_7 H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix} \right. + 3\,S \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. = N_2 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right. + 3\,S \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 \\ H \end{matrix} \right.$$

Hydrobenzamid. Schwefel-Bittermandelöl.

Zuweilen zersetzen sich die Hydramide durch die Säuren, indem sie wieder Aldehyd und Ammoniak erzeugen; Hydrobenzamid und Salhydramid verhalten sich so [1].

Die flüchtigen organischen Basen scheinen auch mit den Aldehyden eine Art Hydramide zu bilden; wenigstens erzeugen Bittermandelöl und Anilin einen flüchtigen Körper, der mit den Säuren wieder Anilin und Oel bildet:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 \\ H \end{matrix} \right. + N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_7 H_5 \\ H \end{matrix} \right.$$

Bittermandelöl. Anilin. Benzoil-Anilid.

---

1) Robson's *Dibenzoilimid* (§ 1485) stellt eine Verbindung des Typus Oxyd und des Typus Azotid dar,

$$C_{14} H_{12} NO = N \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. , \ O \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} N(C_7 H_5)_2 H_2 \\ H \end{matrix} \right.$$

§ 2550. Die *gepaarten Aldehyde* liefern mit Ammoniak den vorhergehenden ähnliche Hydramide:

Nitrirtes Hydrobenzamid . $C_{21} H_{15} N_5 O_6 = N_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_7 H_4 (NO_2))_3 \\ H_3 \end{array} \right.$

Chlorosamid . . . $C_{21} H_{15} Cl_3 N_2 O_3 = N_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_7 H_4 (Cl) O)_3 \\ H_3 \end{array} \right.$

Bromosamid . . . $C_{21} H_{15} Br_3 N_2 O_3 = N_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_7 H_4 (Br) O)_3 \\ H_3 \end{array} \right.$

Man erhält diese Hydramide durch die Einwirkung des Ammoniak auf chlor-, brom- und nitrogepaarte Aldehyde:

$$3\,O \left\{ \begin{array}{l} C_7 H_4 (NO_2) \\ H \end{array} \right. + N_2 \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ H_3 \end{array} \right. = 3\,O \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right. + N_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_7 H_4 (NO_2))_3 \\ H_3 \end{array} \right.$$

Nitrirtes Bittermandelöl. — Nitrirtes Hydrobenzamid.

Diese gepaarten Hydramide sind krystallisirbare Körper, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Sie regeneriren die entsprechenden Aldehyde durch Kochen mit Wasser oder einer Säure.

Das nitrirte Hydrobenzamid verwandelt sich bei einer Temperatur von 130° in eine isomere Base (Nitramarin) (Bertagnini).

§ 2551. *Unbestimmte Azotide* (Pflanzenbasen). — Ausser den Alkohol- und Aldehydazotiden kennt man eine grosse Zahl Azotide, deren chemische Beziehungen nicht bekannt sind. Diese unbestimmten Azotide, wozu die Pflanzenbasen des Opium, Tabak, der China- und Strychnosarten und vieler andern Pflanzen gehören, vermögen sich wie das Ammoniak unmittelbar mit den Säuren zu verbinden.

Wir verdanken Sertürner die Entdeckung der ersten Pflanzenbase. Derselbe beschrieb das Morphin im Jahre 1806, allein seine Arbeit blieb lange Zeit unbeachtet und erst 1817 wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker durch eine neue Abhandlung erregt. Kaum war die Existenz des Morphin anerkannt, als Pelletier und Caventou ihrerseits ähnliche Basen, unter andern das Chinin entdeckten.

Die Zusammensetzung der bekanntesten Basen nebst Angabe der Pflanzen, worin sie vorkommen, ist folgende:

Aconitin	$C_{30} H_{47} N O_7$	in den Aconitumarten.
Aricin oder Cinchovatin	$C_{23} H_{26} N_2 O_4$	in den weissen Chinasorten.
Atropin oder Daturin . .	$C_{17} H_{23} N O_3$	in der Belladonna.
Bebirin	$C_{19} H_{21} N O_3$	in einer Nectandraart.
Berberin	$C_{21} H_{19} N O_5$ (?)	in der Sauerdorn- u. Colombowurzel.
Brucin	$C_{23} H_{26} N_2 O_4$	in den Strychneen.

Cafeïn oder Theïn . . .	$C_8 H_{10} N_4 O_2$	im Kaffee und Thee.
Chelidonin	$C_{20} H_{19} N_3 O_3$ (?)	im grossen Schöllkraut.
Cinchonin	$C_{20} H_{24} N_2 O$	in den Chinaarten.
Codeïn	$C_{18} H_{21} N O_3$	im Opium.
Conin	$C_8 H_{15} N$	im Schierling.
Harmalin	$C_{13} H_{14} N_2 O$	in den Samen von *Peganum Harmala.*
Harmin	$C_{13} H_{12} N_2 O$	in denselben.
Jervin	$C_{30} H_{46} N_2 O_3$ (?)	in der weissen Nieswurz.
Morphin	$C_{17} H_{19} N O_3$	im Opium.
Narceïn	$C_{23} H_{29} N O_9$	in demselben.
Narcotin	$C_{22} H_{25} N O_7$	in demselben.
Nicotin	$C_{10} H_{14} N_2$	im Tabak.
Papaverin	$C_{20} H_{21} N O_4$	im Opium.
Pelosin oder Cissampelin	$C_{18} H_{21} N O_3$	in der Wurzel der Pareirabrava.
Piperin	$C_{34} H_{38} N_2 O_6$ (?)	im Pfeffer.
Chinin	$C_{20} H_{24} N_2 O_2$	in den Chinaarten.
Solanin	?	in den Solaneen.
Sparteïn	$C_8 H_{13} N$ (?)	im *Spartium scoparium.*
Strychnin	$C_{21} H_{22} N_2 O_2$	in den Strychnosarten.
Thebaïn	$C_{19} H_{21} N O_3$	im Opium.
Theobromin	$C_7 H_8 N_4 O_2$	im Cacao.
Veratrin	$C_{32} H_{52} N_2 O_8$	im Veratrum.

Mit Ausnahme des Conin, Nicotin und Sparteïn, welche keinen Sauerstoff enthalten und flüchtige Oele bilden, sind alle Pflanzenbasen sauerstoffhaltig, fest, krystallinisch und lassen sich nicht destilliren.

Sie haben in der Regel einen bittern, sehr scharfen Geschmack, der selbst in ihre Salze übergeht. Mehrere davon (Nicotin, Morphin, Strychnin) wirken sehr heftig und selbst in kleiner Gabe als wahre Gifte.

Das Wasser löst im Allgemeinen die Pflanzenbasen ziemlich schlecht. Alkohol löst sie leichter als Wasser, namentlich in der Wärme, und hinterlässt sie beim Erkalten in der Form mehr oder minder bestimmbarer Krystalle. Aether löst gewisse Basen, wie Morphin und Cinchonin nicht. In wässriger oder alkoholischer Lösung stellen die Pflanzenbasen die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her und färben den Veilchensaft grün; bei einigen (wie beim Narcotin) ist indessen die basische Eigenschaft so schwach, dass sie keine Wirkung auf Pflanzenfarben haben. Die Lösung der meisten nicht künstlichen Pflanzenbasen lenkt die Polarisationsfläche der Lichtstrahlen ab.

Die festen, in Wasser unlöslichen Basen erhält man leicht, wenn man die Pflanzentheile, worin sie vorkommen, durch eine verdünnte Säure erschöpft, welche damit ein auflösliches Salz bildet; man bedient sich dazu gewöhnlich der Salz- oder Schwefelsäure; man concentrirt die Auszüge und fällt sie dann durch Kalk, Ammoniak oder Natron. Man erhält dann die Pflanzenbase in reinem Zustand, wenn man den Niederschlag in Alkohol auflöst und die Lösung der Verdunstung überlässt; ist die Basis gefärbt, so müsste man sie neuerdings mit Säure verbinden, indem man die Auflösung mit Thierkohle behandelt.

Wenn die Pflanzenbase flüssig und flüchtig ist, so verfährt man wie oben; destillirt aber statt der Fällung mit anorganischer Basis mit Aetzkali. Dies ist beiläufig das Verfahren, wonach man die Basen des Tabaks und Schierlings isolirt.

Werden die Pflanzenbasen durch die anorganische Basis verändert, welche zu ihrer Abscheidung dient, so reibt man den concentrirten Auszug mit letzterer und Aether oder mit einem Gemenge von Alkohol und Aether, welches sich der Pflanzenbase bemächtigt; man decantirt die ätherische Lösung, welche sie dann beim Verdunsten zurücklässt.

Eine andere Darstellungsweise gründet sich auf die Eigenschaft des Tannin, mit den meisten Pflanzenbasen in Wasser schwer lösliche Verbindungen zu bilden. Man neutralisirt den mit heissem oder schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser erhaltenen Auszug fast vollständig mit Kali, Natron oder Ammoniak, fällt mit concentrirtem Galläpfelaufguss, wäscht den auf Leinwand gesammelten Niederschlag mit kaltem Wasser; presst aus und mischt den so erhaltenen Teig innig mit zu Pulver gelöschtem Kalk. Das Gemenge wird hierauf grün, dann braun: man trocknet es im Wasserbad, pulvert es fein, erschöpft es mit kochendem Alkohol oder Aether, filtrirt den gerbsauren Kalk ab und entzieht den grössten Theil der filtrirten Flüssigkeit durch Destillation.

Der Rückstand liefert nach Verlauf einiger Zeit Krystalle der Pflanzenbase [1]).

Wenn sich die Pflanzenbasen mit den Säuren verbinden, bringen sie im Allgemeinen die Wirkung auf Reagenzpapiere zum Ver-

1) Henry, Journ. de Pharm. XXI. 223.

schwinden. Die Salze, welche daraus entstehen, verhalten sich zu den anorganischen Basen wie die Salze der Alkohol- und Aldehydbasen.

Die Auflösung der Pflanzenbasen in einer Säure wird in der Regel von Platin- (§ 2522) und Quecksilberchlorid (§ 2521) gefällt.

Concentrirte Salpetersäure zerstört die Pflanzenbasen. Mit Brucin bildet sie salpetrigsaures Methyl.

Chlor, Brom und Jod liefern mit gewissen Pflanzenbasen (Cinchonin, Strychnin) chlor-, brom- und jodgepaarte Basen.

Mit Aetzkali destillirt liefern mehrere Pflanzenbasen flüchtige Basen (Chinoleïn, Methylamin, Tritylamin), unter denen sich zuweilen Alkoholazotide finden.

Wenn man die Pflanzenbasen mit Jodäthyl behandelt, erhält man gewöhnlich das Jodid einer gepaarten Base, ähnlich dem Tetrāthylammoniumhydrat. So liefert das Strychnin Aethylstrychninjodid.

Man weiss, dass mehrere organische Substanzen, wie Weinsäure, Zucker, Albumin die Fällung vieler Oxyde verhindern, indem sie dieselben für viele Reagentien maskiren. Aus den Beobachtungen Oppermann's [1]) geht hervor, dass trotz der Gegenwart von Weinsäure doppelt kohlensaures Natron das Cinchonin, Narcotin, Strychnin und Veratrin fällt, während Chinin, Morphin und Brucin maskirt bleiben. Die Weinsäure maskirt gleichfalls die Reaction des Galläpfelaufgusses für alle diese Basen, mit Ausnahme des Cinchonin und Strychnin, allein die fünf andern fällt sie reichlich, sobald die Säure durch Ammoniak neutralisirt wird; doch löst letzteres im Ueberschuss das gerbsaure Brucin wieder auf. Bemerkenswerth ist, dass von zwei Basen, welche in einer und derselben Pflanze vorkommen, die eine durchgehends durch Weinsäure maskirt wird, während dies die andere nicht thut. Dieses Verhalten kann daher zur Scheidung dieser Basen dienen.

§ 2552. *Aufsuchung der Pflanzenbasen in Vergiftungsfällen.* — Das Verfahren, die verdächtigen Substanzen bei Vergiftungsfällen auszuziehen, ist ungefähr dasselbe wie jenes, um dieselben aus den Pflanzentheilen zu gewinnen, welche sie enthalten; der einzige Unterschied liegt in der Art und Weise, diese Basen zu isoliren und

---

1) Oppermann, Compt. rend. de l'Acad. XXI. 844.

sie dem Lösungsmittel zu übergeben. Wir verdanken vorzugsweise Stas[1]) interessante Studien über diesen Gegenstand.

Der zweckmässigste Weg für die gerichtlich-medicinischen Untersuchungen beruht auf folgenden Thatsachen: Die organischen Basen bilden saure sowohl in Wasser als in Alkohol lösliche Salze: die Auflösung dieser sauren Salze wird durch zweifach kohlensaures Kali oder Natron (oder durch beide Alkalien im ätzenden Zustand) zersetzt, so dass die organische Basis in freiem Zustand in Lösung bleibt, zumal in dem Falle, wo das Alkali mit überschüssiger Weinsäure (oder Oxalsäure) in Verbindung ist; Aether, in hinreichender Menge angewendet, bemächtigt sich der organischen Basis, die in freiem Zustand in einer solchen Auflösung vorhanden ist.

Um die angeführten Reactionen anzuwenden, muss man sich vor Allem der fremden Substanzen entledigen, wodurch sie maskirt wären. In dieser Beziehung liefert die successive Anwendung von Wasser und Alkohol von verschiedenen Graden der Stärke sehr gute Resultate, und gestattet die Auflösung der gesuchten Basis in einem kleinen Volum zu erhalten.

Man hat gleichfalls vorgeschlagen, die fremden Substanzen dadurch zu beseitigen, dass man sie mit basisch essigsaurem Blei fällt, und dann den Ueberschuss des Bleis mittelst Schwefelwasserstoff zu entfernen; allein dieses ausserdem sehr mangelhafte Verfahren hat den Uebelstand, ein fremdes Metall in die verdächtigen Substanzen zu bringen. Der Thierkohle darf man sich ebenso wenig zur Entfärbung der Flüssigkeiten bedienen; man würde sich der Gefahr aussetzen, die ganze Basis zu verlieren, denn die Kohle vermag eben so gut zu fixiren, wie die Farb- als Geruchstoffe.

Das Verfahren, um eine Pflanzenbasis im Inhalt des Magens oder der Gedärme zu finden, ist folgendes[2]).

Man beginnt damit, die Substanz mit reinem und möglichst concentrirtem Alkohol zu versetzen, und fügt hierauf je nach der

---

1) Stas, Journ. de Pharm., XXII. 281.

2) Wenn es sich darum handelt, eine Basis aus Leber, Herz oder Lunge etc. auszuziehen, muss man zuvor das verdächtige Organ wohl zertheilen, die Masse mit reinem starkem Alkohol befeuchten, ausdrücken und mittelst Alkohol alle auflöslichen Substanzen ausziehen. Mit der so erhaltenen Flüssigkeit arbeitet man dann weiter.

Quantität und dem Zustand der verdächtigen Substanz $^1/_2$ bis 2 Grammen Weinsäure zu. Man bringt das Gemenge in einen Ballon und erhitzt auf 60 bis 75°. Nach dem vollständigen Erkalten bringt man die Masse auf ein Filter, wäscht den unlöslichen Theil mit starkem Alkohol und lässt die filtrirte Flüssigkeit im Vacuum stehen. Steht keine Luftpumpe zur Verfügung, so setzt man sie einem auf 35° erhitzten Luftstrom aus.

Enthält die Flüssigkeit nach Verflüchtigung des Alkohols Fett oder andere unaufgelöste Substanzen suspendirt, so bringt man sie auf ein mit destillirtem Wasser befeuchtetes Filter; die filtrirte Flüssigkeit, womit man die Waschwässer vereinigt, wird hierauf im Vacuum oder unter einer grossen Glocke über concentrirte Schwefelsäure fast zur Trockne abgedampft. Der neue Rückstand wird in der Kälte durch absoluten Alkohol erschöpft. Die alkoholische Flüssigkeit wird an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, am besten im Vacuum; der saure Rückstand von dieser Verdunstung wird in der möglichst kleinsten Menge Wasser aufgelöst. Diese Auflösung wird in eine Phiole gebracht und *allmälig* reines doppelt kohlensaures Natron oder Kali als Pulver zugesetzt, bis sie nicht mehr braust. Man schüttelt hierauf das Ganze mit seinem 4- oder 5fachen Volum reinem Aether und lässt es stehen. Hat sich der darüber stehende Aether ausgehellt, so giesst man eine kleine Menge davon auf ein Uhrglas und überlässt sie an einem trocknen Orte der freiwilligen Verdunstung.

Der Rückstand der verdunkelten Aetherlösung besteht aus der gesuchten Basis.

Die *Basis ist flüssig und flüchtig*. In diesem Falle bemerkt man nach der Verdunstung des Aethers im ganzen Umkreis der inneren Wand des Glases schwache flüssige Streifen, welche sich allmälig an den Boden des Gefässes begeben. Der Inhalt des Gefässes entwickelt dann unter dem blossen Einflusse der Wärme der Hand einen mehr oder minder unangenehmen und je nach der Natur der Basis scharfen oder reizenden Geruch.

Stellen sich diese Zeichen ein, so setzt man zum Rückstand der ätherischen Flüssigkeit einen oder zwei Cubikcentimeter concentrirter oder ätzender Kali- oder Natronlösung und schüttelt das Gemenge neuerdings. Nach gehöriger Ablagerung decantirt man den Aether in eine Phiole, erschöpft das Gemenge durch drei oder vier Behand-

lungen mit Aether und vereinigt alle ätherischen Flüssigkeiten in derselben Phiole. In diese Flüssigkeit, welche Alkali aufgelöst enthält, giesst man hierauf ein oder zwei Cubikcentimeter mit einem Fünftel seines Gewichtes reiner Schwefelsäure angesäuertes Wasser, schüttelt eine Zeit lang und überlässt dann der Ruhe; man giesst den überstehenden Aether ab und wäscht die saure Flüssigkeit mit einer neuen Menge Aether.

Da die schwefelsauren Salze der meisten flüchtigen Basen in Aether unlöslich sind, so enthält dann das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser die gesuchte Basis in einem kleinen Volum als reines Sulphat[1]). Der Aether hält seinerseits alle thierischen Substanzen zurück, welche er der alkalischen Flüssigkeit entzog.

Um die Basis aus der schwefelsauren Lösung zu erhalten, setzt man zu derselben eine concentrirte Auflösung von ätzendem Kali oder Natron; man schüttelt und erschöpft das Gemenge mit reinem Aether. Der Aether löst das frei gewordene Ammoniak und die organische Basis. Man überlässt die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung bei möglichst niedriger Temperatur. Fast die ganze Menge des Ammoniaks verflüchtigt sich mit dem Aether, während die organische Base als Rückstand bleibt. Um die letzten Spuren Ammoniak zu entfernen, bringt man das Gefäss mit der organischen Base kurze Zeit im Vacuum über Schwefelsäure.

Man erhält so die organische Basis in reinem Zustand. Man bestimmt die Natur derselben durch ein genaues Studium ihrer physikalischen Eigenschaften und chemischen Reactionen.

Die *Basis ist auflöslich und nicht flüchtig*. In diesem Falle kann es vorkommen, dass man nicht unmittelbar nach der Verdunstung des Aethers einen basischen Rückstand erhält, mit welchem man die saure mit doppelt kohlensaurem Natron behandelte Flüssigkeit schüttelt. Ist letzteres der Fall, so setzt man zur Flüssigkeit ätzende Kali- oder Natronlösung und schüttelt sie lebhaft mit Aether. Dieser löst die frei gewordene, in der Kali- oder Natronlösung gebliebene Pflanzenbase auf. Man lässt hierauf die ätherische Lösung verdunsten.

---

1) Da das schwefelsaure *Conin* in Aether auflöslich ist, so kann dieser eine kleine Menge davon enthalten, allein der grössere Theil bleibt stets in dem sauren Wasser gelöst.

Beim Verdunsten hinterlässt dieselbe zuweilen rings um das Glas einen festen Körper; allein meistens besteht der Rückstand aus einer farblosen, milchigen Flüssigkeit, welche einen festen Körper in Suspension hält; dieser Rückstand bläut Lackmus bleibend; er besitzt einen thierischen, unangenehmen, aber niemals stechenden Geruch.

Nachdem man sich so von der Gegenwart einer festen Basis überzeugt hat, muss man ihn zur Krystallisation zu bringen suchen, um seine Eigenschaften und Reactionen zu studiren. Man giesst daher einige Tropfen Alkohol in das Glas, welches ihn enthält, und überlässt die Auflösung der freiwilligen Verdunstung.

Dieses Verfahren gelingt selten wegen der Unreinigkeiten, womit die Base noch verunreinigt ist. Um sie davon zu befreien, giesst man einige Tropfen sehr schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser in das Uhrglas und bewegt sie darin herum, um die Flüssigkeit mit der Substanz in Berührung zu bringen. Gewöhnlich benetzt dann das saure Wasser die Wände des Glases nicht; die vorhandene Substanz scheidet sich in zwei Theile; der eine, welcher aus Fett besteht, bleibt an der Wand haften; der andere, welcher aus der Basis besteht, löst sich als saures Sulphat.

Wenn diese Arbeit gut ausgeführt wird, ist die erhaltene saure Flüssigkeit klar und farblos. Man giesst sie vorsichtig ab, wäscht das Gefäss mit einigen Tropfen angesäuertem Wasser, welche man der ersteren Flüssigkeit zusetzt, und verdunstet dann das Ganze auf drei Viertel im Vacuum oder unter einer Glocke über Schwefelsäure. Man giesst hierauf eine sehr concentrirte Auflösung von reinem kohlensaurem Kali auf den Rückstand und nimmt das Ganze in absolutem Alkohol auf. Dieser löst die Pflanzenbase, während er das schwefelsaure und überschüssige kohlensaure Kali ungelöst lässt. Die Verdunstung der alkoholischen Lösung liefert die Basis in krystallisirtem Zustand.

Man bestimmt hierauf die Art der Basis durch das Studium der physischen und chemischen Eigenschaften.

Negative Azotide.

§ 2553. *Säureazotide.* — Die zahlreichen Körper, welche den Chemikern unter dem Namen *Amide* bekannt sind, stellen den

Typus Ammoniak dar, dessen Wasserstoff mehr oder minder durch ein Säureradical vertreten ist.

Diese Säureazotide lassen sich wieder in *primäre*, *secundäre* und *tertiäre* eintheilen, je nach der Zahl der Wasserstoffatome, welche im Typus vertreten ist.

Die Zusammensetzung jedes Amids lässt sich mit der eines Ammoniaksalzes in Beziehung bringen, dessen Elemente minus der des Wassers es enthält: so stellt das Acetamid essigsaures Ammoniak minus Wasser dar. Viele Amide, namentlich die secundären, entsprechen sauren Ammoniaksalzen und besitzen die Eigenschaft, Salze mit einigen Metallbasen zu bilden (§ 2561); man kennt auch einige Amide (Harnstoff, Asparagin, Leimsüss), welche sich wie Basen mit Säuren zu verbinden vermögen.

Wir verdanken Dumas die Kenntniss des ersten organischen Amids. Ich habe mit Chiozza eine gemeinschaftliche Arbeit bekannt gemacht, worin wir die Functionen der Amide als Säureazotide entwickelt haben; zugleich haben wir die ersten tertiären Amide beschrieben.

§ 2554. Die *primären Amide* stellen Ammoniak dar, dessen Wasserstoff zum dritten Theil durch ein Säureradical ersetzt ist. Sie entsprechen neutralen Ammoniaksalzen.

1) Bald ist 1 Atom Wasserstoff eines Atoms Ammoniak durch das einatomige Radical einer einbasigen Säure ersetzt; diese Amide entsprechen den neutralen Ammoniaksalzen der einbasigen Säuren.

Primäre homologe Amide mit dem Radical $C_n H_{2n-1} O$, entsprechend den einbasigen Säuren der Reihe α, *Fettsäuren* genannt (S. 685):

Acetamid oder Acetylwasserstoffazotid . $C_2 H_5 NO = N \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

Propionamid od. Propionylwasserstoffazotid $C_3 H_7 NO = N \left\{ \begin{matrix} C_3 H_5 O \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

Butyramid oder Butyrylwasserstoffazotid . $C_4 H_9 NO = N \left\{ \begin{matrix} C_4 H_7 O \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

Valeramid oder Valerylwasserstoffazotid . $C_5 H_{11} NO = N \left\{ \begin{matrix} C_5 H_9 O \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

u. s. w.

Primäre homologe Amide mit dem Radical $C_n H_{2n-9}$, entsprechend den einbasigen Säuren der Reihe γ (S. 687):

Benzamid oder Benzoïlwasserstoffazotid . $C_7\ H_7\ NO = N\left\{\begin{matrix} C_7\ H_5\ O \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

Cuminamid oder Cumylwasserstoffazotid $C_{10}\ H_{13}\ NO = N\left\{\begin{matrix} C_{10}\ H_{11}\ O \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

u. s. w.

Verschiedene primäre Amide:

Cyanamid oder Cyanwasserstoffazotid . . . $CH_2\ N_2 = N\left\{\begin{matrix} CN \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

Cinnamid oder Cinnamylwasserstoffazotid . $C_9\ H_9\ NO = N\left\{\begin{matrix} C_9\ H_7\ O \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

Salicylamid oder Salicylwasserstoffazotid . . $C_7\ H_7\ NO_2 = N\left\{\begin{matrix} C_7\ H_5\ O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

Anisamid oder Anisylwasserstoffazotid . . $C_8\ H_9\ NO_2 = N\left\{\begin{matrix} C_8\ H_7\ O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

Sulfophenylamid od. Sulfophenylwasserstoffazotid . . . . $C_6\ H_7\ NSO_2 = N\left\{\begin{matrix} C_6\ H_5\ SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

Alle diese Amide unterscheiden sich dadurch von den Ammoniaksalzen, dass sie 1 Atom Wasser weniger enthalten:

$$O\left\{\begin{matrix} C_2\ H_3\ O \\ NH_4 \end{matrix}\right. - H_2\ O = N\left\{\begin{matrix} C_2\ H_3\ O \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

Essigsaures Ammonium. Acetamid.

Sie entstehen durch die Einwirkung des Ammoniaks auf die Anhydride (Gerhardt),

$$O\left\{\begin{matrix} C_7\ H_5\ O \\ C_7\ H_5\ O \end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix} C_7\ H_5\ O \\ H \end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix} C_7\ H_5\ O \\ H; \\ H \end{matrix}\right.$$

Benzoësäure-Anhydrid. Benzoësäure.

durch die Einwirkung des Ammoniaks oder kohlensauren Ammoniaks (Chiozza und Gerhardt) auf die Säurechloride:

$$Cl,\ C_7\ H_5\ O + N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. = Cl\ H + N\left\{\begin{matrix} C_7\ H_5\ O \\ H; \\ H \end{matrix}\right.$$

Chlorbenzoïl. Benzamid.

durch die Einwirkung des Ammoniaks auf die zusammengesetzten Aether:

$$O\left\{\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_3\,O \end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ H \end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

Essigsaures Aethyl. — Alkohol. — Acetamid.

Die zusammengesetzten Aether, welche das Ammoniak bei gewöhnlichem Druck nur langsam in Amide verwandelt, verwandeln sich leicht in diese, wenn man in geschlossenen Röhren und über 100° arbeitet (Dumas, Malaguti, Leblanc).

Die primären Amide sind krystallisirbare Körper, ohne Einwirkung auf Reagenzpapiere und in der Regel ohne Zersetzung flüchtig. (Wie gewisse Aldehydamide verwandelt sich das Cyanamid bei einer Temperatur von 150° in ein basisches Amid, das Melamin, ohne die Zusammensetzung zu ändern.)

Sie verbinden sich mit den Säuren nicht. (Doch liefert das Benzamid mit Salzsäure eine wenig beständige Verbindung.) Bisweilen verhalten sie sich zu gewissen Oxyden wie Säuren; das Benzamid bildet z. B. ein Salz mit Quecksilber:

$$2\,N\left\{\begin{matrix} C_7\,H_5\,O \\ H \\ H \end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\right. = 2\,N\left\{\begin{matrix} C_7\,H_5\,O \\ Hg \\ H \end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$$

Benzamid. — Quecksilberbenzamid.

Beim Kochen mit Säuren oder Basen binden die primären Amide 1 Atom Wasser unter Bildung einer einbasigen Säure mit demselben Radical mit Entwicklung von Ammoniak oder Bildung eines Ammoniaksalzes:

$$N\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ H \\ H \end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ N\,H_4 \end{matrix}\right.$$

Acetamid. — Essigsaures Ammoniak.

Mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt geben die primären Amide der beiden eben angeführten homologen Reihen 1 Atom Wasser ab und verwandeln sich in cyanwasserstoffsaure Aether oder Nitrile (§ 2542):

$$N\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad - \quad O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. \quad = \quad Cy,\,CH_3$$

Acetamid. Cyanmethyl oder Acetonitril.

Mit Phosphorsuperchlorid liefern dieselben Amide Phosphoroxychlorid, Chlorwasserstoffsäure und ein Amidchlorid [1]). Diese Wirkung führt dazu, die Amide gleichfalls als Hydrate darzustellen [2]):

$$N\left\{\begin{matrix} C_7\,H_5\,O \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad + \quad Cl_3,\,PCl_2 \quad = \quad N\left\{\begin{matrix} C_7\,H_5\,Cl_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad + \quad Cl_3,\,PO'$$

Benzamid.

$$N\left\{\begin{matrix} C_7\,H_4\,Cl_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad = \quad ClH \quad + \quad Cl,\,C_7\,H_6\,N$$

Chlorbenzamidyl.

(Das Chlorbenzamidyl verwandelt sich beim Erhitzen in Salzsäure und Cyanphenyl.)

Unter dem Einflusse der salpetrigen Säure liefern die erwähnten primären Amide eine einbasige Säure unter Entwicklung von Stickstoff:

$$2\,N\left\{\begin{matrix} C_7\,H_5\,O \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad + \quad O_3\left\{\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\right. \quad = \quad 2\,NN \quad + \quad \frac{2\,O\left\{\begin{matrix} C_7\,H_5\,O \\ H \end{matrix}\right.}{O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.}$$

Benzamid. 2 Atome Benzoësäure plus Wasser.

Letztere Reaction ist ähnlich der, welcher Ammoniak und die primären organischen Basen in Berührung mit derselben Säure unterliegen (§ 2547).

§ 2555. 2) Bald werden 2 Atome Wasserstoff zweier Atome Ammoniak durch ein zweiatomiges Radical ersetzt; diese *primären Diamide* entsprechen den Neutralsalzen der zweibasigen Säuren.

Primäre homologe Diamide mit dem Radical $C_n\,H_{2n-4}\,O_2$:

---

1) Nicht bekannt gemachte Beobachtungen.

2) Die Cyansäure stellt ebensowohl Cyanwasserstoffoxyd vor als Carbonylwasserstoffazotid (Carbonimid).

Oxamid oder Oxalylwasserstoffdiazotid . . $C_2\ H_4\ N_2\ O_2 = N_2 \left\{ \begin{array}{c} C_2\ O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$

Succinamid oder Succinylwasserstoffdiazotid . $C_4\ H_8\ N_2\ O_2 = N_2 \left\{ \begin{array}{c} C_4\ H_4\ O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$

Suberamid oder Suberylwasserstoffdiazotid . $C_8\ H_{16}\ N_2\ O_2 = N_2 \left\{ \begin{array}{c} C_8\ H_{12}\ O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$

Sebamid oder Sebylwasserstoffdiazotid . . $C_{10}\ H_{20}\ N_2\ O_2 = N_2 \left\{ \begin{array}{c} C_{10}\ H_{16}\ O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$

Verschiedene primäre Diamide:

Harnstoffcarbamid oder Carbonylwasserstoffdiazotid $CH_4\ N_2\ O = N_2 \left\{ \begin{array}{c} CO \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$

Asparaginmalamid oder Malylwasserstoffdiazotid $C_4\ H_8\ N_2\ O_3 = N_2 \left\{ \begin{array}{c} C_4\ H_4\ O_3 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$

Fumaramid oder Fumarylwasserstoffdiazotid . $C_4\ H_6\ N_2\ O_2 = N_2 \left\{ \begin{array}{c} C_4\ H_2\ O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$

Tartramid oder Tartrylwasserstoffazotid . . . $C_4\ H_8\ N_2\ O_4 = N_2 \left\{ \begin{array}{c} C_4\ H_4\ O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$

Lactamid oder Lactylwasserstoffdiazotid . . $C_6\ H_{14}\ N_2\ O_4 = N_2 \left\{ \begin{array}{c} (C_3\ H_5\ O_2)_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$

Diese Diamide entstehen: durch die Einwirkung der Hitze auf die Neutralsalze der zweibasigen Säuren (Dumas),

$$O_2 \left\{ \begin{array}{c} C_2\ O_2 \\ (NH_4)_2 \end{array} \right. - 2\ H_2\ O = N_2 \left\{ \begin{array}{c} C_2\ O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$$

Neutrales oxalsaures Ammoniak. — Oxamid.

durch die Verbindung des Ammoniaks mit secundären Amiden (Wöhler),

$$N \left\{ \begin{array}{c} CO \\ H \end{array} \right. + N \left\{ \begin{array}{c} H \\ H \\ H \end{array} \right. = N_2 \left\{ \begin{array}{c} CO \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$$

Cyansäure oder Carbonimid. — Harnstoff.

durch Einwirkung des Ammoniaks auf zusammengesetzte Aether (Bischof),

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} C_2\,O_2 \\ (C_2\,H_5)_2 \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. = O_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ (C_2\,H_5)_2 \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} C_2\,O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

Oxalsaurer Aether. — 2 Atome Alkohol. — Oxamid.

oder durch die Einwirkung von Ammoniak auf Säurechloride:

$$Cl_2,\ C_4\,H_4\,O_2 + N_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. \quad Cl_2\,H_2 + N_2 \left\{ \begin{matrix} C_4\,H_4\,O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

Chlorsuccinyl. — 2 Atome Chlorwasserstoffsäure. — Succinamid.

Mehrere dieser primären Diamide entwickeln bei höherer Temperatur Ammoniak und verwandeln sich in secundäre Amide (Imide):

$$N_2 \left\{ \begin{matrix} C_4\,H_4\,O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. + N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. + N \left\{ \begin{matrix} C_4\,H_4\,O_2 \\ H \end{matrix} \right.$$

Succinamid. — Succinimid.

Mit concentrirten Mineralsäuren oder Alkalien gekocht, binden sie die Elemente des Wassers und zersetzen sich in Ammoniak und zweibasige Säure:

$$N_2 \left\{ \begin{matrix} C_2\,O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. = N_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} C_2\,O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

Oxamid. — 2 Atome Wasser. — Oxalsäure.

Unter der Einwirkung von salpetriger Säure entwickeln sie Stickstoff und verwandeln sich in zweibasige Säuren (Piria, Malaguti):

$$N_2 \left\{ \begin{matrix} C_2\,O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. + O_3 \left\{ \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \right. - N_2 \left\{ \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \right. + \frac{O_2 \left\{ \begin{matrix} C_2\,O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.}{O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.}$$

Oxamid. — Wasserfreie salpetrige Säure. — 2 Atome Stickstoff. — Oxalsäure plus Wasser.

§ 2556. Unter den oben aufgeführten Diamiden bemerkt man mehrere Fälle von Isomerie: so haben Harnstoff und Carbamid dieselbe Zusammensetzung, sind aber nicht identisch; eben so verhält es sich mit dem Asparagin und Malamid. Da das Atom Ammoniak 3 Atome Wasserstoff enthält,

$$N \begin{cases} H_a \\ H_b \\ H_c \end{cases}$$

so begreift man die Existenz von drei isomeren, aber in ihren Eigenschaften verschiedenen Körpern, je nachdem das Säureradical H_a, H_b oder H_c des Typus ersetzt; dies verhindert nicht, dass die drei Körper mit salpetriger Säure dieselbe organische Säure liefern (Piria).

Harnstoff und Asparagin verbinden sich wie das Ammoniak mit den Säuren, während ihre Isomeren Carbamid und Malamid sich nicht damit verbinden.

Man hat *zusammengesetzte Harnstoffe* die Kohlensäurediamide genannt, worin ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch ein Alkoholradical vertreten sind, und welche wie der gewöhnliche Harnstoff Salze mit den Säuren bilden (vgl. *Dialcalamide* § 2566). Man hat jüngst eine andere Classe zusammengesetzter Harnstoffe entdeckt, worin 1 Atom Wasserstoff durch ein Säureradical ersetzt ist:

$$\text{Acetylharnstoff} \quad . \quad C_3 H_6 N_2 O_2 = N_2 \begin{cases} CO \\ C_2 H_3 O \\ H_3 \end{cases}$$

$$\text{Butyrylharnstoff} \quad C_5 H_{10} N_2 O_2 = N_2 \begin{cases} CO \\ C_4 H_7 O \\ H_3 \end{cases}$$

$$\text{Valerylharnstoff} \quad C_6 H_{12} N_2 O_2 = N_2 \begin{cases} CO \\ C_5 H_9 O \\ H_3 \end{cases}$$

$$\text{Benzoylharnstoff} \quad C_8 H_8 N_2 O_2 = N_2 \begin{cases} CO \\ C_7 H_5 O \\ H_3 \end{cases}$$

Es ist nicht gelungen, mehr als ein Atom Wasserstoff durch ein Säureradical im Harnstoff zu ersetzen (Moldenhauer).

Man erhält diese Körper durch Einwirkung der Säurechloride auf Harnstoff:

$$N_2 \begin{cases} CO \\ H_4 \end{cases} + Cl, C_2 H_3 O = N_2 \begin{cases} CO \\ C_2 H_3 O \\ H_3 \end{cases} + ClH$$

Harnstoff. Chloracetyl. Acetylharnstoff.

Es sind krystallisirbare Körper, welche sich nicht mit den Säuren verbinden. Sie sind nicht flüchtig ohne Zersetzung; beim Erhitzen liefern sie Cyanursäure (Tricarbonimid) und ein primäres Amid:

$$3\,N_2 \left\{ \begin{matrix} CO \\ C_2H_3O \\ H_3 \end{matrix} \right. = N_3 \left\{ \begin{matrix} (CO)_3 \\ H_3 \end{matrix} \right. + 3\,N \left\{ \begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

Acetylharnstoff. Cyanursäure. Acetamid.

§ 2557. 3) Bald ist ein Atom Wasserstoff eines Atoms Ammoniak durch das einatomige Radical einer zweibasigen Säure ersetzt; diese Amide sind gewissen Diamiden polymer (§ 2555).

Primäre homologe Amide mit dem Radical $C_n\,H_{2n-1}\,O_2$, den zweibasigen Säuren der Reihe β entsprechend (S. 690):

Glycocoll oder Leimsüss . . $C_2H_5\,NO_2 = N \left\{ \begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

Alanin . . . . $C_3H_7\,NO_2 = N \left\{ \begin{matrix} C_3H_5O_2 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

Leucin . . . . $C_6H_{13}\,NO_2 = N \left\{ \begin{matrix} C_6H_{11}O_2 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

Diese Amide entstehen bei verschiedenen Processen: das Alanin entsteht aus der Verbindung des Essigsäurealdehyds mit Cyanwasserstoffsäure und Wasser.

$$C_2H_4O + CHN + H_2O = C_3H_7NO_2$$

Essigsäure-aldehyd. Cyanwasserstoffsäure. Alanin.

Sie bilden krystallisirte, in Wasser lösliche Körper. (Das Alanin ist dem Lactamid polymer.) Sie sind merkwürdig wegen der Leichtigkeit, womit sie sich, wie Ammoniak und die flüchtigen Basen, mit Säuren verbinden. Sie vereinigen sich selbst mit einigen Sauerstoffsalzen.

Salpetersaures Leimsüss . . $C_2H_5NO_2,\,NO_3H = O \left\{ \begin{matrix} NO_2 \\ N\,(C_2H_3O_2)\,H_3 \end{matrix} \right.$

Verbindung des Leimsüss mit salpetersaurem Silber . . $C_2H_5NO_2,\,NO_3Ag = O \left\{ \begin{matrix} NO_2 \\ N\,(C_2H_3O_2)\,H_2\,Ag. \end{matrix} \right.$

Sie liefern die Säuren, deren Azotide sie darstellen, wenn man salpetrige Säure dazu leitet.

$$2\,N \left\{ \begin{matrix} C_3H_5O_2 \\ H \\ H \end{matrix} \right. + O_3 \left\{ \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \right. = 2\,NN + \frac{O_2 \left\{ \begin{matrix} (C_3H_5O_2)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.}{O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.}$$

Alanin. Wasserfreie salpetrige Säure. Milchsäure plus Wasser.

Sie liefern mit gewissen Metallbasen Amidsalze.

$$2N\left\{\begin{matrix}C_2\,H_3\,O_2\\H\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Zn\\Zn\end{matrix}\right. = 2N\left\{\begin{matrix}C_2\,H_3\,O_2\\Zn\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Leimzucker. Verbindung des Leimzuckers mit Zink.

Diese Amidsalze werden von den Säurechloriden angegriffen; so entsteht, wenn man die Zinkverbindung des Leimzuckers mit Chlorbenzoïl behandelt, Chlorzink und Hippursäure (Dessaignes):

$$N\left\{\begin{matrix}C_2\,H_3\,O_2\\Zn\\H\end{matrix}\right. + Cl,\,C_7\,H_5\,O = N\left\{\begin{matrix}C_2\,H_3\,O_2\\C_7\,H_5\,O\\H\end{matrix}\right. + Cl\,Zn$$

Zinkverbindung des Leimzuckers. Chlorbenzoïl. Hippursäure. Chlorzink.

§ 2558. 4) Bald werden 3 Atome Wasserstoff von 3 Atomen Ammoniak durch ein dreiatomiges Radical oder durch drei einatomige Radicale vertreten; diese *primären Triamide* entsprechen den neutralen Ammoniaksalzen der dreibasigen Säuren.

Citramid oder Citrylwasserstofftriazotid . . . $C_6\,H_{11}\,N_3\,O_4 = N_3\left\{\begin{matrix}C_6\,H_5\,O_4\\H_3\\H_3\end{matrix}\right.$

Melam-Melamin oder Cyanurylwasserstofftriazotid . $C_3\,H_6\,N_6 = N_3\left\{\begin{matrix}Cy_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right.$

Das Citramid entspricht der Citronsäure; das Melamin und das ihm isomere Melam entsprechen der Cyanursäure.

Das Citramid und das Melam (Polien) verhalten sich zu concentrirten Säuren und Alkalien wie die andern primären Amide, indem sie Ammoniak entwickeln und die entsprechende dreibasige Säure (oder das alkalische Salz) erzeugen. Das Melam zeichnet sich dadurch aus, dass es, anstatt sich unter diesen Umständen in jene Säure zu verwandeln, zwei indifferente Körper (Ammelin und Ammelid) liefert, welche Verbindungen von Oxyd und Azotid darstellen.

Ammelin . . . . $C_3\,H_5\,N_5\,O = \left.\begin{matrix}O\\N_2\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}Cy_3\\H_5\end{matrix}\right. = \dfrac{O\left\{\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right.}{2N\left\{\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right.}$

Ammelid . . . . $C_3\,H_4\,N_4\,O_2 = \left.\begin{matrix}O_2\\N\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}Cy_3\\H_4\end{matrix}\right. = \dfrac{2O\left\{\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right.}{N\left\{\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right.}$

Cyanursäure . . $C_6 H_3 N_3 O_6 = O_3 \left\{ \begin{matrix} Cy_3 \\ H_3 \end{matrix} \right.$

Man kennt auch ähnliche Verbindungen von Chlorid und Azotid, Sulfid und Azotid:

Chlorocyanamid . . . . $C_3 H_4 N_5 Cl = \begin{matrix} Cl \\ N_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} Cy_3 \\ H_4 \end{matrix} \right. = \dfrac{Cl,\ Cy}{2\,N \left\{ \begin{matrix} Cy \\ H \\ H \end{matrix} \right.}$

Schwefelmellansäure . . . . . . $C_3 H_4 N_4 S_2 = \begin{matrix} S_2 \\ N \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} Cy_3 \\ H_4 \end{matrix} \right. = \dfrac{2\,S \left\{ \begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix} \right.}{N \left\{ \begin{matrix} Cy \\ H \\ H \end{matrix} \right.}$

Das Chlorcyanamid entsteht aus festem Chlorcyan und Ammoniak.

Die Isomerie, welche Melam und Melamin darbieten, ist derjenigen ähnlich, welche man zwischen Carbamid und Harnstoff beobachtet, oder zwischen Malamid und Asparagin; das Melamin ist in der That eine gut bestimmte Basis, welche sich unmittelbar wie das Ammoniak mit einer grossen Anzahl Säuren verbindet. Man erhält das Melamin durch die Einwirkung der Hitze auf das ihm isomere Cyanamid (Cloëz und Cannizarro):

$$3\,N \left\{ \begin{matrix} Cy \\ H \\ H \end{matrix} \right. = N_3 \left\{ \begin{matrix} Cy_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right.$$

Cyanamid. Melamin.

§ 2559. Die *secundären Amide* stellen Ammoniak dar, worin zwei Drittel des Wasserstoffes durch Säureradicale ersetzt sind. Sie entsprechen Ammoniakdoppelsalzen.

1. Bald sind zwei Atome Wasserstoff eines Atoms Ammoniak durch zwei einatomige Radicale vertreten:

Disulfophenylwasserstoffazotid . . . . . $C_{12} H_{11} NS_2 O_4 = N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 SO_2 \\ C_6 H_5 SO_2 \\ H \end{matrix} \right.$

Sulfophenyl-Benzoïlwasserstoffazotid . . . $C_{13} H_{11} NSO_3 = N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 SO_2 \\ C_7 H_5 O \\ H \end{matrix} \right.$

Sulfophenyl-Cumylwasserstoffazotid . . . . $C_{16} H_{17} NSO_3 = N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 SO_2 \\ C_{10} H_{11} O \\ H \end{matrix} \right.$

Benzoïl-Salicylamid oder Salicyl-Benzoïlwasserstoffazotid . . . . $C_{14} H_{11} NO_3 = N \left\{ \begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_7 H_5 O \\ H \end{matrix} \right.$

Cumyl-Salicylamid oder Salicyl-Cumylwasserstoffazotid . . . . $C_{17}\,H_{17}\,NO_3 = N\left\{\begin{array}{l} C_7\,H_5\,O_2 \\ C_{10}\,H_{11}\,O \\ H \end{array}\right.$

Hippursäure oder Leimsüss-Benzoïlwasserstoffazotid $C_9\,H_9\,NO_3 = N\left\{\begin{array}{l} C_2\,H_3\,O_2 \\ C_7\,H_5\,O \\ H \end{array}\right.$

Diese secundären Amide entstehen aus den primären oder ihren Metallsalzen durch Einwirkung der Säurechloride (Chiozza und Gerhardt):

$$N\left\{\begin{array}{l} C_6\,H_5\,SO_2 \\ H \\ H \end{array}\right. + Cl,\,C_7\,H_5\,O = N\left\{\begin{array}{l} C_6\,H_5\,SO_2 \\ C_7\,H_5\,O \\ H \end{array}\right. + ClH$$

Sulfophenylwasserstoffazotid. Chlorbenzoïl. Sulfophenyl-Benzoïlwasserstoffazotid.

$$N\left\{\begin{array}{l} C_6\,H_5\,SO_2 \\ Ag \\ H \end{array}\right. + Cl,\,C_6\,H_5\,SO_2 = N\left\{\begin{array}{l} C_6\,H_5\,SO_2 \\ C_6\,H_5\,SO_2 \\ H \end{array}\right. + ClAg$$

Sulfophenyl-Silberwasserstoffazotid. Chlorsulfophenyl. Disulfophenylwasserstoffazotid.

$$N\left\{\begin{array}{l} C_2\,H_3\,O_2 \\ Zn \\ H \end{array}\right. + Cl,\,C_7\,H_5\,O = N\left\{\begin{array}{l} C_2\,H_3\,O_2 \\ C_7\,H_5\,O \\ H \end{array}\right. + ClZn$$

Zinkleimsüssverbindung. Chlorbenzoïl. Hippursäure.

Das dritte disponible Wasserstoffatom in den secundären Amiden kann durch das Radical einer Metallbasis ersetzt werden:

$$N\left\{\begin{array}{l} C_7\,H_5\,O_2 \\ C_7\,H_5\,O \\ Ag \end{array}\right. \qquad N\left\{\begin{array}{l} C_2\,H_3\,O_2 \\ C_7\,H_5\,O \\ Ag \end{array}\right.$$

Salicyl-Benzoïlsilberazotid. Hippursaures Silber.

In der Regel röthen die secundären Amide die Lackmusfarbe. Sie lösen sich leicht in Ammoniak. Ihre Silbersalze lösen sich gleichfalls darin unter Bildung von Diamiden oder Diazotiden:

$$N\left\{\begin{array}{l} C_6\,H_5\,SO_2 \\ C_7\,H_5\,O \\ Ag \end{array}\right. + N\left\{\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right. = N_2\left\{\begin{array}{l} C_6\,H_5\,SO_2 \\ C_7\,H_5\,O \\ Ag \\ H_3 \end{array}\right.$$

Sulfophenyl-Benzoïlsilberazotid. Wasserstoffazotid. Sulfophenylbenzoïl-Silberwasserstoffazotid.

2. Bald werden die beiden Atome Wasserstoff eines Atoms Ammoniak durch ein zweiatomiges Radical vertreten wie in folgenden Amiden, *Imide* genannt, die den Doppelsalzen des Ammoniaks entsprechen, welche von zweibasigen Säuren gebildet werden:

Carbonimid, Carbonylwasserstoffazotid oder Cyansäure $C\,H\,N\,O = N\left\{\begin{matrix}C\,O\\H\end{matrix}\right.$

Succinimid oder Succinylwasserstoffazotid . . . $C_4\,H_5\,N\,O_2 = N\left\{\begin{matrix}C_4\,H_4\,O_2\\H\end{matrix}\right.$

Pyrotartrimid oder Pyrotartarylwasserstoffazotid . $C_5\,H_7\,N\,O_2 = N\left\{\begin{matrix}C_5\,H_6\,O_2\\H\end{matrix}\right.$

Phthalimid oder Phthalylwasserstoffazotid . . . $C_8\,H_5\,N\,O_2 = N\left\{\begin{matrix}C_8\,H_4\,O_2\\H\end{matrix}\right.$

Camphorimid oder Camphorylwasserstoffazotid . . $C_{10}\,H_{15}\,N\,O_2 = N\left\{\begin{matrix}C_{10}\,H_{14}\,O_2\\H\end{matrix}\right.$

Die meisten dieser Amide entstehen: durch Einwirkung der Hitze auf die sauren Ammoniaksalze der zweibasigen Säuren,

$$O_2\left\{\begin{matrix}C_4\,H_4\,O_2\\H\\N\,H_4\end{matrix}\right. - 2\,H_2\,O = N\left\{\begin{matrix}C_4\,H_4\,O_2\\H\end{matrix}\right.$$

Zweifachbernsteinsaures Ammoniak. — Succinimid.

durch Einwirkung der Hitze auf die Diamide der zweibasigen Säuren,

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_4\,H_4\,O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. - N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}C_4\,H_4\,O_2\\H\end{matrix}\right.$$

Succinamid. — Succinimid.

oder durch die Wirkung der Hitze auf die Amidsäuren (Laurent):

$$O\left\{\begin{matrix}N\,H_2\,(C_{10}\,H_{14}\,O_2)\\ \end{matrix}\right. - H_2\,O = N\left\{\begin{matrix}C_{10}\,H_{14}\,O_2\\H\end{matrix}\right.$$

Camphorsäure. — Camphorimid.

Durch Kochen mit schwachem Ammoniak binden die Amide, von denen wir sprechen, gewöhnlich 1 Atom Wasser, um sich in Ammoniaksalz der Amidsäure zu verwandeln:

$$N\left\{\begin{matrix}C_4\,H_4\,O_2\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}N\,H_2\,(C_4\,H_4\,O_2)\\H\end{matrix}\right.$$

Succinimid. — Succinaminsäure.

Mit concentrirten Mineralsäuren und Alkalien binden sie 2 Atome Wasser, um sich in zweibasige Säure und Ammoniak zu zersetzen:

$$N\left\{\begin{matrix}C_4\,H_4\,O_2\\H\end{matrix}\right. + O_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + O_2\left\{\begin{matrix}C_4\,H_4\,O_2\\H_2\end{matrix}\right.$$

Succinimid. 2 Atome Wasser. Bernsteinsäure.

Der disponible Wasserstoff des Typus Ammoniak, welchen sie enthalten, kann gegen gewisse metallische Radicale vertauscht werden.

$$N\left\{\begin{matrix}C_4\,H_4\,O\\Ag\end{matrix}\right. ; \quad N\left\{\begin{matrix}CO\\Ag.\end{matrix}\right.$$

Silbersuccinimid. Silbercarbonimid oder cyansaures Silber.

Da man die Cyansäure von einem Atom Ammoniak ableiten kann, um Carbonylwasserstoffazotid darzustellen, so ist die ihr polymere Cyanursäure von drei Atomen Ammoniak abzuleiten:

$$\text{Cyanursäure}\quad C_3\,H_3\,N_3\,O_3 = N_3\left\{\begin{matrix}(C\,O_3)\\H_3\end{matrix}\right.$$

§ 2560. Die *tertiären Amide* stellen Ammoniak dar, dessen Wasserstoff sämmtlich durch Säureradicale vertreten wird. Sie entsprechen Ammoniaktripelsalzen.

1. Bald wird der ganze Wasserstoff eines Atoms Ammoniak durch drei einatomige Radicale vertreten:

$$\text{Sulfophenyl-Benzoïlazotid}\quad C_{20}\,H_{15}\,N\,S\,O_4 = N\left\{\begin{matrix}C_6\,H_5\,S\,O_2\\C_7\,H_5\,O\\C_7\,H_5\,O\end{matrix}\right.$$

$$\text{Sulfophenyl-Benzoïl-Acetylazotid}\quad C_{15}\,H_{13}\,N\,S\,O_4 = N\left\{\begin{matrix}C_6\,H_5\,S\,O_2\\C_7\,H_5\,O\\C_2\,H_3\,O\end{matrix}\right.$$

$$\text{Sulfophenyl-Benzoïl-Cumylazotid}\quad C_{23}\,H_{21}\,N\,S\,O_4 = N\left\{\begin{matrix}C_6\,H_5\,S\,O_2\\C_7\,H_5\,O\\C_{10}\,H_{11}\,O\end{matrix}\right.$$

Diese tertiären Amide erhält man durch Behandlung der secundären Amide oder ihrer Silbersalze mit Säurechloriden:

$$N\left\{\begin{matrix}C_6\,H_5\,S\,O_2\\C_7\,H_5\,O\\Ag\end{matrix}\right. + Cl,\,C_2\,H_3\,O = N\left\{\begin{matrix}C_6\,H_5\,S\,O_2\\C_7\,H_5\,O\\C_2\,H_3\,O\end{matrix}\right. + Cl\,Ag$$

Sulfophenyl-Benzoïl-Silberazotid. Chloracetyl. Sulfophenyl-Benzoïl-Acetylazotid. Chlorsilber.

2. Bald wird der ganze Wasserstoff eines Atoms Ammoniak durch ein einatomiges und ein zweiatomiges Radical vertreten:

$$\text{Succinyl-Sulfophenylazotid}\quad C_{10}\,H_9\,N\,S\,O_4 = N\left\{\begin{matrix}C_4\,H_4\,O_2\\C_6\,H_5\,S\,O_2\end{matrix}\right.$$

Die tertiären Amide dieser Art entstehen durch die Einwirkung

der Säurechloride auf secundäre, den zweibasigen Säuren entsprechende Amide.

Durch Kochen mit schwachem Ammoniak liefern sie das Ammoniaksalz einer Amidsäure:

$$N\begin{cases} C_4\ H_4\ O_2 \\ C_6\ H_5\ S\ O_2 \end{cases} + O\begin{cases} N\ H_4 \\ H \end{cases} = O\begin{cases} N\ (C_4\ H_4\ O_2)\ (C_6\ S\ O_2)\ H \\ N\ H_4 \end{cases}$$

Succinyl-Sulfophenylazotid. — Succinylsulfophenylsaures Ammoniak.

3. Bald wird der ganze Wasserstoff eines Atoms Ammoniak durch ein dreiatomiges Radical ersetzt.

Folgende anorganische Verbindungen gehören vermöge ihrer Bildungsweise oder ihrer Reactionen dieser Classe von Amiden an:

Biphosphamid oder Phosphorylazotid $NPO = N, PO$

Boramid oder Borazotid . . . . . $NB = N, B$

Freier Stickstoff oder Stickstoffazotid, d. h. Amid der salpetrigen Säure . $NN = N, N$

Stickstoffoxydul oder Azotylazotid, d. h. Amid der Salpetersäure . . $N_2\ O = N, NO$.

4. Bald wird der ganze Wasserstoff von zwei Ammoniakatomen durch ein- oder zweiatomige Radicale ersetzt, wie in folgenden *tertiären Amiden:*

Trisuccinamid oder Trisuccinyldiazotid . $C_{12}\ H_{12}\ N_2\ O_6 = N_2\begin{cases} C_4\ H_4\ O_2 \\ C_4\ H_4\ O_2 \\ C_4\ H_4\ O_2 \end{cases}$

Succinyl-Dibenzoïl-Disulfophenyldiazotid $C_{30}\ H_{24}\ N_2\ S_2\ O_8 = N_2\begin{cases} C_4\ H_4\ O_2 \\ (C_7\ H_5\ O)_2 \\ (C_6\ H_5\ S\ O_2)_2 \end{cases}$

Diese Diamide entstehen durch Einwirkung der Säurechloride auf andere Amide oder Diamide.

Indifferente Azotide.

§ 2561. Amidsalze. — Wenn der Wasserstoff des Typus Ammoniak gleichzeitig durch ein Basisradical und ein Säureradical ersetzt wird, so hat man ein Amidsalz.

Benzamidsaures Quecksilber oder Benzoïl-Quecksilber-Wasserstoffazotid . . . . $C_7\ H_6\ Hg\ N\ O = N\begin{cases} C_7\ H_5\ O \\ Hg \\ H \end{cases}$

Sulfophenylamidsaures Silber oder Sulfophenyl-Silber-Wasserstoffazotid . . $C_6\ H_6\ Ag\ N\ S\ O_2 = N\begin{cases} C_6\ H_5\ S\ O_2 \\ Ag \\ H \end{cases}$

Die meisten primären Amide liefern ähnliche Salze.

Dieselben entstehen durch unmittelbare Einwirkung der Amide

auf Basen (Silber-, Quecksilberoxyd) oder die entsprechenden Salze. Sie werden durch die meisten Säuren zersetzt, die sich ihrer Base bemächtigen.

Die Amidsalze mit Silberbasis werden durch die Säurechloride lebhaft angegriffen und liefern durch doppelte Zersetzung secundäre Amide und Chlorsilber:

$$N\left\{\begin{matrix} C_6\,H_5\,SO_2 \\ Ag \\ H \end{matrix}\right. + Cl,\ C_7\,H_5\,O = N\left\{\begin{matrix} C_6\,H_5\,SO_2 \\ C_7\,H_5\,O \\ H \end{matrix}\right. + Cl\,Ag$$

Sulfophenyl-Silber-Wasserstoffazotid. Chlorbenzoïl. Sulfophenyl-Benzoïl-Wasserstoffazotid. Chlorsilber.

Die secundären Amide liefern noch leichter Salze als die primären.

§ 2562. Die *Alcalamide*, welche für die Azotide das sind, was die zusammengesetzten Aether für die Oxyde, stellen Ammoniak dar, worin der Wasserstoff gleichzeitig durch ein Alkoholradical (oder Aldehydradical, als Hydrat betrachtet) und durch ein Säureradical vertreten wird. Ich habe im Jahre 1845 die ersten Alcalamide (Oxanilid, Benzanilid) entdeckt; sie enthalten die Elemente einer organischen Base und einer Säure, minus der Elemente des Wassers.

Die Alcalamide lassen sich wie die Basen und Amide in secundäre und tertiäre eintheilen, je nachdem sich die Substitution auf zwei oder drei Atome Wasserstoff des Typus Ammoniak erstreckt. Man belegt die Alcalamide mit der Bezeichnung *Methylamide*, *Aethyl-*, *Phenylamide* u. s. w., je nach der organischen Base, welcher sie entsprechen.

§ 2563. Die *secundären Alcalamide* stellen Ammoniak vor, worin zwei Drittel Wasserstoff durch ein Alkoholradical (oder Aldehyd) und ein Säureradical vertreten sind. Sie entsprechen den Neutralsalzen der organischen Basen.

1. Bald werden 2 Atome Wasserstoff eines Atoms Ammoniak durch ein Alkoholradical und das Radical einer einatomigen Säure ersetzt: diese Alcalamide entsprechen den Neutralsalzen, welche aus Basen und einbasigen Säuren bestehen; sie enthalten die Elemente eines solchen Salzes minus ein Atom Wasser:

$$C_7\,H_7\,NO = CH_2\,O_2,\ C_6\,H_7\,N - H_2\,O.$$

Formanilid. Ameisensaures Anilin.

Secundäre homologe Alcalamide mit dem Alkoholradical $C_n H_{2n+1}$ und dem Säureradical $C_n H_{2n-1} O$:

Aethylformiamid oder Aethyl-Formyl-Wasserstoffazotid . $C_3 H_7 NO = N \begin{cases} C_2 H_5 \\ CHO \\ H \end{cases}$

Aethylacetamid oder Aethyl-Acetyl-Wasserstoffazotid . $C_4 H_9 NO = N \begin{cases} C_2 H_5 \\ C_2 H_3 O \\ H \end{cases}$

u. s. w.

Secundäre homologe Alcalamide mit dem Alkoholradical $C_n H_{2n-7}$ und dem Säureradical $C_n H_{2n-1} O$:

Phenylformiamid (Formanilid) oder Phenyl-Formyl-Wasserstoffazotid . . $C_7 H_7 NO = N \begin{cases} C_6 H_5 \\ C H O \\ H \end{cases}$

Phenylacetamid (Acetanilid) oder Phenyl-Acetyl-Wasserstoffazotid . . $C_8 H_9 NO = N \begin{cases} C_6 H_5 \\ C_2 H_3 O \\ H \end{cases}$

Phenylbutyramid (Butyranilid) oder Phenyl-Butyryl-Wasserstoffazotid . $C_{10} H_{13} NO = N \begin{cases} C_6 H_5 \\ C_4 H_7 O \\ H \end{cases}$

Phenylvaleramid (Valeranilid) oder Phenyl-Valeryl-Wasserstoffazotid . $C_{11} H_{15} NO = N \begin{cases} C_6 H_5 \\ C_5 H_9 O \\ H \end{cases}$

u. s. w.

Verschiedene secundäre Alcalamide:

Phenylbenzamid (Benzanilid) oder Phenyl-Benzoïl-Wasserstoffazotid . $C_{13} H_{11} NO = N \begin{cases} C_6 H_5 \\ C_7 H_5 O \\ H \end{cases}$

Phenylanisamid (Anisanilid) oder Phenyl-Anisyl-Wasserstoffazotid . $C_{14} H_{13} NO_2 = N \begin{cases} C_6 H_5 \\ C_8 H_7 O_2 \\ H \end{cases}$

Phenylcinnamid (Cinnanilid) oder Phenyl-Cinnamyl-Wasserstoffazotid $C_{15} H_{13} NO = N \begin{cases} C_6 H_5 \\ C_9 H_7 O \\ H \end{cases}$

Diese secundären Alcalamide entstehen durch Einwirkung der Chloride oder wasserfreien Säuren auf die primären Basen (Gerhardt):

$$Cl, C_7 H_5 O + N \begin{cases} C_6 H_5 \\ H \\ H \end{cases} = Cl H + N \begin{cases} C_6 H_5 \\ C_7 H_5 O \\ H \end{cases}$$

Chlorbenzoïl. Anilin. Benzanilid.

$$O \begin{cases} C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \end{cases} + N_2 \begin{cases} (C_6 H_5)_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{cases} = O \begin{cases} H \\ H \end{cases} + N_2 \begin{cases} (C_6 H_5)_2 \\ (C_7 H_5 O)_2 \\ H_2 \end{cases}$$

Benzoësäure-Anhydrid. 2 Atome Anilin. 2 Atome Benzanilid.

Man hat gleichfalls secundäre Alcalamide erhalten, indem man die entsprechenden einbasigen Säuren auf die Cyansäureäther wirken liess (Wurtz):

$$O\left\{\begin{matrix}C\,H\,O\\H\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}C\,O\\C_2\,H_5\end{matrix}\right. = O, C\,O + N\left\{\begin{matrix}C_2\,H_5\\C\,H\,O\\H\end{matrix}\right.$$

Ameisensäure. Cyansaures Aethyl. Kohlensäure. Aethylformiamid.

Diese secundären Alcalamide sind krystallisirbare, in Wasser schwer lösliche Körper. Sie verbinden sich mit den Säuren nicht. Mit concentrirten Mineralsäuren oder Alkalien behandelt, nehmen sie Wasser auf und zerfallen in einbasige Säure und organische Basis.

$$N\left\{\begin{matrix}C_6\,H_5\\C_2\,H_3\,O\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}C_6\,H_5\\H\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}C_2\,H_3\,O\\H\end{matrix}\right.$$

Acetanilid. Anilin. Essigsäure.

§ 2564. Auch folgende sind bemerkenswerthe Alcalamide:

Secundäre homologe Alcalamide mit dem Alkoholradical $C_n H_{2n+1}$ und dem Säureradical Cy (Cyan), welche der Cyansäure und den Alkoholen der Reihe *α* entsprechen:

Methylcyanamid oder Cyansäure-Methylamid $C_2\,H_4\,N_2 = N\left\{\begin{matrix}C\,H_3\\Cy\\H\end{matrix}\right.$

Aethylcyanamid oder Cyansäure-Methylamid $C_3\,H_6\,N_2 = N\left\{\begin{matrix}C_2\,H_5\\Cy\\H\end{matrix}\right.$

Amylcyanamid oder Cyansäure-Amylamid . $C_6\,H_{12}\,N_2 = N\left\{\begin{matrix}C_5\,H_{11}\\Cy\\H\end{matrix}\right.$

Diese von Cahours und Cloëz beschriebenen Alcalamide entstehen aus Chlorcyan und den primären Basen Methylamin, Aethylamin, etc. Sie sind schwache Basen, die mit concentrirten Säuren Verbindungen bilden, welche ein Ueberschuss von Wasser zersetzt. Sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig; die Hitze zersetzt sie in Dialcalamid und tertiäres Alcalamid; das Aethylcyanamid oder Cyanäthyl-Wasserstoffazotid z. B. zersetzt sich in Dicyanäthyl-Dreifachwasserstoffdiazotid und Cyandiäthylazotid:

$$3N\left\{\begin{matrix}C_2\,H_5\\Cy\\H\end{matrix}\right. = N_2\left\{\begin{matrix}C_2\,H_5\\Cy_2\\H_3\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}C_2\,H_5\\C_2\,H_5\\Cy\end{matrix}\right.$$

Aethylcyanamid. Diäthylcyanamid.

Secundäre homologe Alcalamide mit dem Alkoholradical $C_n H_{2n-7}$ und dem Säureradical Cy:

Phenylcyanamid oder Cyananilid $C_7 H_6 N_2 = N \begin{cases} C_6 H_5 \\ Cy \\ H \end{cases}$

Toluylcyanamid . . . . . . $C_8 H_8 N_2 = N \begin{cases} C_7 H_7 \\ Cy \\ H \end{cases}$

Diese secundären Alcalamide entstehen aus der Einwirkung des Chlorcyan auf die primären Basen Anilin, Toluidin etc. Es sind in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol lösliche Körper, nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Wenn man chlorwasserstoffsaures Anilin mit Cyananilid erhitzt, erhält man chlorwasserstoffsaures Melanilin (Cahours und Cloëz),

$$N \begin{cases} C_6 H_5 \\ H \\ H \end{cases} + N \begin{cases} C_6 H_5 \\ Cy \\ H \end{cases} = N_2 \begin{cases} (C_6 H_5)_2 \\ Cy \\ H_3 \end{cases}$$

Anilin. Cyananilid. Melanilin.

§ 2565. 2. Bald werden zwei Atome Wasserstoff in zwei Atomen Ammoniak durch ein Alkoholradical und durch das Radical einer zweiatomigen Säure ersetzt; diese *Dialcalamide* entsprechen den Neutralsalzen, welche aus organischen Basen und zweibasigen Säuren gebildet werden; sie enthalten die Elemente eines solchen Salzes minus zwei Atome Wasser:

$$C_{14} H_{12} N_2 O_2 = C_2 H_2 O_4, 2 C_6 H_7 N - 2 H_2 O$$

Oxanilid. Oxalsaures Anilin.

Secundäre homologe Dialcalamide mit dem Alkoholradical $C_n H_{2n+1}$ und dem Säureradical $C_n H_{2n-4} O_2$:

Dimethyloxamid oder Dimethyl-Oxalyldiazotid $C_4 H_8 N_2 O_2 = N_2 \begin{cases} C_2 O_2 \\ (C H_3)_2 \\ H_2 \end{cases}$

Diäthyloxamid oder Diäthyl-Oxalyldiazotid. $C_6 H_{12} N_2 O_2 = N_2 \begin{cases} C_2 O_2 \\ (C_2 H_5)_2 \\ H_2 \end{cases}$

Diamyloxamid oder Diamyl-Oxalyldiazotid $C_{12} H_{24} N_2 O_2 = N_2 \begin{cases} C_2 O_2 \\ (C_5 H_{11})_2 \\ H_2 \end{cases}$

Secundäre Dialcalamide mit dem Alkoholradical $C_n H_{2n+7}$ und dem Säureradical $C_n H_{2n-4} O_2$:

Diphenyloxamid (Oxanilid) oder Diphenyl-Oxalyldiazotid . . . $C_{14} H_{12} N_2 O_2 = N_2 \begin{cases} C_2 O_2 \\ (C_6 H_5)_2 \\ H_2 \end{cases}$

Diphenylsuccinamid (Succinanilid) oder Diphenyl-Oxalyldiazotid . $C_{16} H_{16} N_2 O_2 = N_2 \left\{ \begin{matrix} C_4 H_4 O_2 \\ (C_6 H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$

Diphenylsuberamid oder Diphenyl-Suberyldiazotid . . $C_{20} H_{24} N_2 O_2 = N_2 \left\{ \begin{matrix} C_8 H_{12} O_2 \\ (C_6 H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$

Verschiedene Dialcalamide:

Diphenylharnstoff-Diphenylcarbamid oder Diphenyl-Carbonyldiazotid . $C_{13} H_{12} N_2 O = N_2 \left\{ \begin{matrix} C O \\ (C_6 H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$

Diphenyl-Sulfocarbamid oder Diphenyl-Sulfocarbamyl . . . . . . $C_{13} H_{12} N_2 S = N_2 \left\{ \begin{matrix} C S \\ (C_6 H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$

Diphenyl-Itaconamid oder Diphenyl-Itaconyldiazotid . . . $C_{17} H_{16} N_2 O_2 = N_2 \left\{ \begin{matrix} C_5 H_4 O_2 \\ (C_6 H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$

Man erhält diese Dialcalamide: durch Einwirkung der Hitze auf die Neutralsalze der entsprechenden organischen Basen (Methylamin, Aethylamin, Anilin, etc.),

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 O_2 \\ [N (C H_3) H_3]_2 \end{matrix} \right. - 2 H_2 O = N_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 O_2 \\ (C H_3)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

Oxalsaures Methylamin. Dimethyloxamid.

durch Einwirkung der organischen Basen auf die zusammengesetzten Aether der zweibasigen Säuren,

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 O_2 \\ (C_2 H_5)_2 \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_3)_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. = O_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ (C_2 H_5)_2 \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_2 H_3)_2 \\ C_2 O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

Oxalsaures Aethyl. 2 Atome Methylamin. 2 Atome Alkohol. Dimethyl-oxamid.

durch Einwirkung der organischen Basen auf die Säurechloride,

$$Cl_2, CO + N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_6 H_5)_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. = Cl_2 H_2 + N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_6 H_5)_2 \\ CO \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

Chlorcarbonyl. 2 Atome Anilin. 2 Atome Chlorwasserstoffsäure. Carbanilid.

Wenn man diese Dialcalamide mit geschmolzenem Kali behandelt, so entwickeln sie die organische Basis und liefern das Salz einer zweibasigen Säure.

Die Alcalamide der Alcalamidsäuren sind mit den Dialcalamiden

identisch (Pebal); so ist das Phenylamid der Phenyloxamin- (Oxanyl-) Säure nichts anderes als das Diphenyloxamid (Oxanilid).

Man kennt einige indifferente Dialcalamide, worin das positive Radical nur ein einziges Atom Wasserstoff von zwei Atomen Ammoniak vertritt:

Phenylharnstoff-Phenylcarbamid, Carbanilid oder Phenylcarbonyldiazotid . . . . . . $C_7 H_8 N_2 O = N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ C_6 H_5 \\ H_3 \end{array} \right.$

Phenyloxamid, Oxanilamid oder Phenyl-Oxalyldiazotid . . . . $C_8 H_8 N_2 O_2 = N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2 O_2 \\ C_6 H_5 \\ H_3 \end{array} \right.$

Diese Dialcalamide entsprechen neutralen Doppelsalzen des Ammoniaks und der organischen Base (Anilin) und verwandeln sich durch Kali wie die vorhergehenden Diamide unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak und organischer Base.

§ 2566. Unter eben erwähnten Dialcalamiden bemerkt man zwei Fälle von Isomerie: den Diphenylharnstoff und das Diphenylcarbamid, den Phenylharnstoff und das Phenylcarbamid. Beide Harnstoffe haben die Eigenschaft Salze mit den Säuren zu bilden; beide Carbamide, ihre Isomere entbehren dieser Eigenschaft.

Man giebt den Namen *zusammengesetzte Harnstoffe* den Dialcalamiden, welche wie der Phenylharnstoff und Diphenylharnstoff die Elemente des gewöhnlichen Harnstoffes enthalten, worin ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch ein Radical Alkohol vertreten sind und die mit den Säuren Salze bilden. Chancel hat die zusammengesetzten Harnstoffe mit dem Radical des Phenylsäurealkohols entdeckt; Wurtz verdanken wir die Darstellungsweise anderer zusammengesetzter Harnstoffe, welche die Radicale der Alkohole $C_n H_{2n+1}$ enthalten.

Diese zusammengesetzten Harnstoffe sind:

Methylharnstoff . . . . $C_2 H_6 N_2 O = N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CH_3 \\ H_3 \end{array} \right.$

Dimethylharnstoff . . . . $C_3 H_8 N_2 O = N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{array} \right.$

Aethylharnstoff . . . . $C_3 H_8 N_2 O = N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ C_2 H_5 \\ H_3 \end{array} \right.$

Diäthylharnstoff . . . . $C_5 H_{12} N_2 O = N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ (C_2 H_5)_2 \\ H_2 \end{array} \right.$

Methyläthylharnstoff	$C_4\ H_{10}\ N_2\ O = N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CH_3 \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{array} \right.$
Teträthylharnstoff	$C_9\ H_{20}\ N_2\ O = N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ (C_2H_5)_4 \end{array} \right.$
Allylharnstoff (Cahours und Hofmann)	$C_4\ H_8\ N_2\ O = N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ C_3H_5 \\ H_3 \end{array} \right.$
Diallylharnstoff oder Sinapolin . .	$C_7\ H_{12}\ N_2\ O = N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ (C_3H_5)_2 \\ H_2 \end{array} \right.$
Amylharnstoff	$C_6\ H_{14}\ N_2\ O = N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ C_5H_{11} \\ H_3 \end{array} \right.$
Aethylamylharnstoff	$C_8\ H_{18}\ N_2\ O = N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \\ H_2 \end{array} \right.$
Phenylharnstoff , , ...	$C_7\ H_8\ N_2\ O = N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ C_6H_5 \\ H_3 \end{array} \right.$
Diphenylharnstoff oder Flavin . .	$C_{13}\ H_{12}\ N_2\ O = N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{array} \right.$

Jedem dieser Harnstoffe entspricht vielleicht ein isomerer Körper, der keine Verbindungen mit den Säuren eingeht.

Die Harnstoffe dieser Reihe bilden krystallisirbare, in Wasser lösliche Substanzen. Sie entstehen: durch die Verbindung der Cyansäure (Carbonimid, Carbonylwasserstoffazotid) mit einem Alkoholazotid,

$$N \left\{ \begin{array}{l} CO \\ H \end{array} \right. + N \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ H \\ H \end{array} \right. + N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ C_2H_5 \\ H_3 \end{array} \right.$$

Cyansäure. Aethylamin. Aethylharnstoff.

durch Einwirkung des Wassers auf die Cyansäureäther (Azotide des Carbonyl und Alkoholradical),

$$2\,N \left\{ \begin{array}{l} CO \\ C_2H_5 \end{array} \right. + O \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right. = N_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{array} \right. + O.CO$$

Cyansaures Aethyl. Diäthylharnstoff. Kohlensäure.

oder durch Verbindung des Ammoniaks mit den Cyansäureäthern.

$$N\left\{\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right.$$

Cyansaures Aethyl. Aethylharnstoff.

Mit Aetzkali behandelt, liefern diese zusammengesetzten Harnstoffe kohlensaures Salz und eine flüchtige Base (Methylamin, Aethylamin, etc.),

$$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right. + O_2\left\{\begin{matrix}H_2\\K_2\end{matrix}\right. = \frac{N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right.}{NH_3} \quad O_2\left\{\begin{matrix}CO\\K_2\end{matrix}\right.$$

Aethylharnstoff. 2 Atome Kalihydrat. Aethylamin plus Ammoniak. Kohlensaures Kali.

Da der gewöhnliche Harnstoff als cyansaures Ammoniak dargestellt werden kann, so ist es einleuchtend, dass die zusammengesetzten Harnstoffe gleichfalls durch ähnliche rationelle Formeln auszudrücken sind. (M. vgl. § 233.)

Das Thiosinamin (§ 885) ist ein zusammengesetzter Schwefelharnstoff: es entsteht durch Verbindung von Ammoniak mit Schwefelcyanallyl,

Thiosinamin oder Diallylschwefelharnstoff $C_4H_8N_2S = N_2\left\{\begin{matrix}CS\\C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right.$

§ 2567. 3. Bald werden zwei Atome Wasserstoff dreier Atome Ammoniak durch ein Alkoholradical und das Radical einer dreiatomigen Säure vertreten; diese *Trialcalamide* entsprechen den Neutralsalzen aus organischen Basen und dreibasigen Säuren; sie enthalten die Elemente eines solchen Salzes weniger drei Atome Wasser.

Man hat bis jetzt nur das folgende Trialcalamid erhalten:

Phenylcitramid, Citranilid oder Citryl-Triphenyl-Wasserstofftriazotid . . . . $C_{24}H_{20}N_2O_4 = \left\{\begin{matrix}(C_6H_5)_3\\C_6H_5O_4\\H_3\end{matrix}\right.$

§ 2568. Die *tertiären Alcalamide* stellen Ammoniak dar, dessen gesammter Wasserstoff durch ein Alkohol und ein Säureradical vertreten ist.

1. Bald sind die drei Atome Wasserstoff eines Ammoniakatoms durch ein Atom Alkoholradical und zwei Atome des Radicals einer einatomigen Säure vertreten; diese Alcalamide entsprechen den Salzen aus

primären Basen und einbasigen Säuren; sie enthalten die Elemente eines solchen Salzes minus 2 Atome Wasser:

$$C_{20} H_{15} N O_2 = 2 C_7 H_6 O_2, C_6 H_7 N - 2 H_2 O.$$

Dibenzanilid. Zweifachbenzoësaures Anilin.

Verschiedene tertiäre Alcalamide:

Aethyl-Diacetamid oder Aethyl-Diacetylazotid . . $C_6 H_{11} N O_2 = N \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix} \right.$

Phenyldibenzamid, Dibenzanilid oder Phenyl-Dibenzoïlazotid . . . . $C_{20} H_{15} N O_2 = N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right.$

Diese tertiären Alcalamide entstehen bei der Einwirkung der Säurechloride auf die oben angeführten secundären Alcalamide (Chiozza und Gerhardt).

$$Cl, C_7 H_5 O + N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_7 H_5 O \\ H \end{matrix} \right. = Cl H + N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix} \right.$$

Chlorbenzoïl. Phenyl-Benzoïl-Wasserstoffazotid. Phenyl-Dibenzoïl-azotid.

Sie entstehen gleichfalls durch Einwirkung der wasserfreien Säuren auf Cyansäureäther (Wurtz),

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix} \right. + N \left\{ \begin{matrix} C O \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right. = O, C O + N \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix} \right.$$

Essigsäure-anhydrit. Cyansäure-äthyl. Aethyldiacetamid.

Es sind indifferente Körper und verbinden sich weder mit Säuren, noch mit Basen.

2. Bald werden drei Atome Wasserstoff eines Atoms Ammoniak durch zwei Atome Alkoholradical und ein Atom Radical einer einatomigen Säure ersetzt; diese Alcalamide entsprechen den Neutralsalzen aus secundären Basen und einbasigen Säuren.

Tertiäre homologe Alcalamide mit dem Alkoholradical $C_n H_{2n+1}$ und dem Säureradical Cy (Cyan):

Methyläthyl-Cyanamid . . $C_4 H_8 N_2 = N \left\{ \begin{matrix} C H_3 \\ C_2 H_5 \\ Cy \end{matrix} \right.$

Diäthyl-Cyanamid (2 Vol.) . $C_5 H_{10} N_2 = N \left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \\ Cy \end{matrix} \right.$

Diamyl-Cyanamid . . . $C_{11}\,H_{22}\,N_2 = N \left\{ \begin{matrix} C_5\,H_{11} \\ C_5\,H_{11} \\ Cy \end{matrix} \right.$

Diese tertiären Alcalamide entstehen nach Cahours und Cloëz durch die gegenseitige Einwirkung von Chlorcyan und der secundären Basen Methyläthylamin, Diäthylamin, etc., so wie durch die Einwirkung höherer Temperaturen auf die entsprechenden secundären Alcalamide (S. 804). Sie bilden ohne Zersetzung verflüchtigbare Flüssigkeiten. Sie scheinen keine bestimmten Verbindungen mit den Säuren zu bilden. Unter Einwirkung concentrirter Säuren und Basen verwandeln sie sich in Kohlensäure, Ammoniak und secundäre Basen (Diäthylamin, etc.); diese Reaction ist der Umwandlung conform, welche Cyansäure unter denselben Umständen erfährt; man hat in der That,

$$N \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \\ Cy \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix} \right.$$

Diäthyl-Cyanamid. Diäthylamin. Cyansäure.

Die Cyansäure ist ferner auch Carbonylwasserstoffazotid (S. 617); man hat demnach gleichfalls:

$$N \left\{ \begin{matrix} CO \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. = N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. + O,\,CO$$

Cyansäure. Kohlensäure.

Eine andere Reihe tertiärer homologer Alcalamide mit den Alkoholradicalen $C_n\,H_{2n+1}$ und $C_6\,H_5$ (Phenyl) und dem Säureradical Cy:

Methyl-Phenyl-Cyanamid oder Cyansäure-Methylanilid . $C_8\,H_8\,N_2 = N \left\{ \begin{matrix} C\,H_3 \\ C_6\,H_5 \\ Cy \end{matrix} \right.$

Aethyl-Phenyl-Cyanamid oder Cyansäure-Aethylanilid . $C_9\,H_{10}\,N_2 = N \left\{ \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_6\,H_5 \\ Cy \end{matrix} \right.$

Amyl-Phenyl-Cyanamid oder Cyansäure-Amylanilid . . $C_{12}\,H_{16}\,N_2 = N \left\{ \begin{matrix} C_5\,H_{11} \\ C_6\,H_5 \\ Cy \end{matrix} \right.$

Diese tertiären Alcalamide entstehen durch Einwirkung von Cyan und der secundären Basen Methylanilin, Aethylanilin, etc. Sie sind ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeiten und verhalten sich wie schwache Basen. (Das chlorwasserstoffsaure Aethyl-Phenyl-Cyanamid liefert mit Platinchlorid eine schöne krystallisirbare Verbindung.)

3. Bald werden drei Atome Wasserstoff eines Atoms Ammoniak durck ein Alkoholradical und das Radical einer zweiatomigen Säure vertreten; diese Alcalamide entsprechen den sauren Salzen aus primären Basen und zweibasigen Säuren; sie enthalten die Elemente eines solchen Salzes minus zwei Atome Wasser.

Verschiedene tertiäre Alcalamide:

Phenyl-Succinimid, Succinanil oder Phenyl-Succinylazotid . . .	$C_{10} H_9 N O_2$	$= N \left\{ \begin{matrix} C_4 H_4 O_2 \\ C_6 H_5 \end{matrix} \right.$
Phenyl-Pyrotartrimid, Pyrotartranil oder Phenyl-Pyrotartrylazotid .	$C_{11} H_{11} N O_2$	$= N \left\{ \begin{matrix} C_5 H_6 O_2 \\ C_6 H_5 \end{matrix} \right.$
Phenyl-Citraconimid, Citraconanil oder Phenyl-Citraconylazotid .	$C_{11} H_9 N O_2$	$= N \left\{ \begin{matrix} C_5 H_4 O_2 \\ C_6 H_5 \end{matrix} \right.$
Phenyl-Phthalimid, Phthalanil oder Phenyl-Phthalylazotid . . .	$C_{14} H_9 N O_2$	$= N \left\{ \begin{matrix} C_8 H_4 O_2 \\ C_6 H_5 \end{matrix} \right.$
Phenyl-Camphorimid, Camphoranil, oder Phenyl-Campherazotid .	$C_{16} H_{19} N O_2$	$= N \left\{ \begin{matrix} C_{10} H_{14} O_2 \\ C_6 H_5 \end{matrix} \right.$

Man hat von den Alcalamiden dieser Classe bis jetzt blos die Phenylamide (*Anile*). Sie entstehen durch Einwirkung der zweibasigen Säuren oder ihrer Anhydride und vielleicht auch ihrer Chloride auf das Anilin:

$$O, C_{10} H_{14} O_2 + N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_{10} H_{14} O_2 \end{matrix} \right.$$

Camphorsäure-anhydrid. Anilin. Camphoranil.

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} C_{10} H_{14} O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. + N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. = O_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. + N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_{10} H_{14} O_2 \end{matrix} \right.$$

Camphorsäure. Anilin. 2 Atome Wasser. Camphoranil.

Mit schwachem Ammoniak gekocht, verwandeln sich diese Phenylamide in Ammoniaksalz der Phenylamidsäure.

$$N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_{10} H_{14} O_2 \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. = O \left\{ \begin{matrix} N (C_6 H_5) (C_{10} H_{14} O_2) H \\ H \end{matrix} \right.$$

Camphoranil. Camphoranilsäure.

Mit schmelzendem Kali behandelt, entwickeln sie Anilin.

$$N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_{10} H_{14} O_2 \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ K_2 \end{matrix} \right. = N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. + O_2 \left\{ \begin{matrix} C_{10} H_{14} O_2 \\ K_2 \end{matrix} \right.$$

Camphoranil. 2 Atome Kalihydrat. Anilin. Camphorsaures Kali.

Da die Cyansäure ebensowohl Carbonylwasserstoffazotid (Carbonimid) darstellt, als das Oxyd des Cyans und Wasserstoffes, so ist es einleuchtend, dass die *Cyansäureäther* (§ 2498) sich gleichfalls wie die Kohlensäurealcalamide ausdrücken lassen:

Cyansaures Methyl, Methylcarbonimid oder Methyl-Carbonylazotid . . $C\,(C\,H_3)\,N\,O = N \left\{ \begin{array}{l} C\,O \\ C\,H_3 \end{array} \right.$

Cyansaures Aethyl, Aethylcarbonimid oder Aethyl-Carbonylazotid . . $C\,(C_2\,H_5)\,N\,O = N \left\{ \begin{array}{l} C\,O \\ C_2\,H_5 \end{array} \right.$

Cyansaures Phenyl, Phenylcarbonimid oder Phenylcarbonylazotid . . $C\,(C_6\,H_5)\,N\,O = N \left\{ \begin{array}{l} C\,O \\ C_6\,H_5 \end{array} \right.$

Wir haben bereits (S. 723) die Eigenschaften dieser Verbindungen zusammengefasst. Wir erinnern daran, dass sie sich durch die Einwirkung von Kalihydrat wie die vorausgegangenen Phenylamide zersetzen: sie liefern in der That kohlensaures Salz, Methylamin, Aethylamin, Anilin, etc. Sie verwandeln sich in Dialcalamide (zusammengesetzte Harnstoffe, § 2566) entweder durch Einwirkung des Wassers oder durch Aufnahme von Ammoniak:

$$N_2 \left\{ \begin{array}{l} (C\,O)_2 \\ (C\,H_3)_2 \end{array} \right. + O\,H_2 = N_2 \left\{ \begin{array}{l} C\,O \\ H_2 \\ (C\,H_3)_2 \end{array} \right. + O,\,C\,O$$

2 Atome cyansaures Methyl. — Dimethylharnstoff. — Wasserfreie Kohlensäure.

$$N \left\{ \begin{array}{l} C\,O \\ C\,H_3 \end{array} \right. + N \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array} \right. = N_2 \left\{ \begin{array}{l} C\,O \\ H_3 \\ C\,H_3 \end{array} \right.$$

Cyansaures Methyl. — Methylharnstoff.

4. Es ist wahrscheinlich, dass man bei Anwendung der oben für die secundären Basen (Dimethylamin, Aethylamin, etc.) angeführten Methoden, auch *tertiäre Alcalamide* erhalten könnte, welche zwei Atome Ammoniak vorstellen, worin vier Atome Wasserstoff durch ein Alkoholradical und zwei Atome Wasserstoff durch ein Säureradical vertreten wären. So könnte man folgenden Process erhalten:

$$Cl_2,\,C_4\,H_4\,O_2 + N_2 \left\{ \begin{array}{l} (C\,H_3)_2 \\ (C\,H_3)_2 \\ H_2 \end{array} \right. = Cl_2\,H_2 + N_2 \left\{ \begin{array}{l} (C\,H_3)_2 \\ (C\,H_3)_2 \\ C_4\,H_4\,O_2 \end{array} \right.$$

Chlorsuccinyl. — 2 Atome Dimethylamin. — 2 Atome Chlorwasserstoffsäure. — Tetramethyl-Succinamid.

5. An die vorhergegangenen Alcalamide reihen sich auch diejenigen an, welche den Salzen aus primären Basen und dreibasigen Säuren (mit dreiatomigen Radicalen) entsprechen. Man kennt in dieser Beziehung nur folgende von Pebal beschriebene Verbindungen:

Phenyl-Citrimid, Citrobianil oder Citryl-Diphenyl-Wasserstoff-Diazotid	$C_{18}H_{16}N_2O_4 = N_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_6H_5)_2 \\ C_6H_5O_4 \\ H \end{array} \right.$
Phenyl-Aconitimid, Aconitobianil oder Aconityl-Diphenyl-Wasserstoffdiazotid	$C_{18}H_{14}N_2O_3 = N_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_6H_5)_2 \\ C_6H_3O_3 \\ H \end{array} \right.$

Diese Dialcalamide enthalten die Elemente des citron- und aconitsauren Bianilin minus drei Atome Wasser.

B. Phosphide.

§ 2569. Die *Phosphide* stammen vom Typus Ammoniak ab durch Substitution des Radicals Phosphor für den Stickstoff und anderer Radicale für den Wasserstoff.

Positive Phosphide.

§ 2570. Die *positiven Phosphide* umfassen die Basen- und *Alkoholphosphide*. Von letzteren sind folgende bekannt, deren erstes Glied von Paul Thenard entdeckt wurde:

Triphosphomethylamin	$C_3\ H_9\ P = P \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$
Triphosphoäthylamin	$C_6\ H_{15}\ P = P \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right.$
Triphosphamylamin	$C_{15}H_{33}\ P = P \left\{ \begin{array}{l} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{array} \right.$

Diese Phosphide entstehen durch Einwirkung des Phosphorcalcium auf chlorwasserstoffsaure Aether. Auch aus jodwasserstoffsauren Aethern und Phosphornatrium (durch directe Verbindung des Phosphors mit Natrium erzeugt) kann man sie erhalten, allein diese Darstellungsweise ist nicht ohne Gefahr wegen der entzündlichen oder verpuffenden Producte, die sie liefert; der Process ist übrigens verwickelt. Cahours und Hofmann ziehen es vor die Alkoholphosphide durch die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Zinkmethyl oder seine Homologen darzustellen:

$$Cl_3, P + 3\,Zn, C\,H_3 = 3\,Cl\,Zn + P \begin{cases} C\,H_3 \\ C\,H_3 \\ C\,H_3 \end{cases}$$

Chlorphosphor. Zinkmethyl. Chlorzink.

Bei diesem Process bleibt das Chlorzink in Verbindung mit dem Alkoholphosphid; wird das Product mit Aetzkali destillirt, so geht das Alkoholphosphid als ein flüchtiges Oel über, von einem Geruch, welcher an die Arsenbasen erinnert.

Die Alkoholphosphide besitzen sehr ausgesprochene basische Eigenschaften. Sie liefern mit den Säuren sehr leicht lösliche, krystallisirbare Salze. Ihre chlorwasserstoffsauren Salze bilden mit Platinchlorid orangegelbe, sehr leicht lösliche Verbindungen, welche bei langsamer Verdunstung in schönen Krystallen zurückbleiben.

In Berührung mit jodwasserstoffsauren Aetherarten verhalten sich die Alkoholphosphide wie die tertiären Stickstoffbasen (§ 2547), indem sie feste Verbindungen bilden, welche gepaarte Jodbasen (§ 2468) darstellen.

$$P\,(C\,H_3)_3 + I, C\,H_3 = I, P\,(C\,H_3)_4$$

Phosphormethyl. Jodmethyl. Jod-Tetraphosphomethyl-Ammonium.

Negative Phosphide.

§ 2571. Sie entsprechen den Amiden. Man kennt blos das Chloracethyphid (§ 510) oder

Trichloracetyl-Phosphid . . . . . $C_2\,H_2\,Cl_3\,P\,O = P \begin{cases} C_2\,Cl_3\,O \\ H \\ H \end{cases}$

welches man durch die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Trichloracetyl-Chlorid erhält (Cloëz).

B. Arsenide und Antimonide.

§ 2572. Die *Arsenide* und *Antimonide* lassen sich vom Typus Ammóniak wie die Phosphide ableiten. Die Arsenide und Antimonide mit Alkoholradicalen (*Arsen-* und *Antimonwasserstoffäther*) haben zwar die Zusammensetzung der entsprechenden Azotide,

Aethylarsenid . $C_8\,H_{15}\,As = As \begin{cases} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \end{cases}$

Aethylantimonid $C_8\,H_{15}\,Sb = Sb \begin{cases} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \end{cases}$

Allein da diese Verbindungen, anstatt sich wie Basen zu verhalten, vielmehr die Eigenschaften der Metalle besitzen, so werden wir sie in die letztere Kategorie (Metalle der gepaarten Basen) reihen.

Typus Wasserstoff.

Metalle.

§. 2573. Die *Metalle* oder Abkömmlinge des Typus Wasserstoff durch Substitution eines Radicals für den Wasserstoff sind *primäre* oder *secundäre*, je nachdem sich die Substitution auf ein oder zwei Atome des Typus erstreckt:

I. Positive Metalle.	*Basenmetalle.*	Primäre Derivate oder *Basenhydrüre.* Secundäre Derivate oder *eigentliche Metalle.*
	Alkoholmetalle.	Primäre Derivate oder *Alkoholhydrüre.* Secundäre Derivate oder *Alkoholmetalle.*
	Aldehydmetalle.	Primäre Derivate oder *Aldehydhydrüre.* Secundäre Derivate oder *Aldehydmetalle.*
II. Negative Metalle.	*Säuremetalle.*	Primäre Derivate oder *Säurehydrüre.* Secundäre Derivate, *Säuremetalle* oder *Metalloide.*

Die *positiven Metalle* entsprechen den Basen, den Alkoholen und den Aldehyden. Sie umfassen als primäre Derivate die Hydrüre und als secundäre Derivate die eigentlichen Metalle; letztere sind die sogenannten *Radicale* der alten Theorie. Die Hydrüre und Metalle entsprechen den Metallbasen und haben daher die Eigenschaft sich unmittelbar mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor zu Basen, Schwefel- und Chlorbasen zu verbinden.

Die Hydrüre und Metalle, welche den Alkoholen und Aldehyden entsprechen, umfassen Kohlenwasserstoffverbindungen, denen diese Eigenschaft fehlt.

Die *negativen Metalle* entsprechen den Säuren. Die Hydrüre der organischen Säuren sind dieselben Körper, wie die schon als Hydrate betrachteten Aldehyde. Die Säuremetalle begreifen die Metalloïde.

Die *indifferenten Metalle* begreifen Verbindungen in sich, worin gleichzeitig ein positives und negatives Radical die beiden Wasserstoffatome des Typus ersetzen.

Positive Metalle.

§ 2574. *Basische Hydrüre.* — Die Substitution eines metallischen Radicals für die Hälfte des Wasserstoffes des Typus liefert die den Basen entsprechenden Hydrüre.

Es giebt *einbasige*, *zweibasige*, *dreibasige* Hydrüre etc., je nachdem sie von einem, zwei oder drei Atomen Wasserstoff abstam-

men, oder nachdem die entsprechenden Basen von einem, zwei oder drei Atomen Wasser abzuleiten sind.

In der anorganischen Chemie sind sehr wenig Hydrüre bekannt:

Kupfer- (Cuprosum-) Hydrür HCu_2, abstammend von HH
Antimonhydrür . . . $H_3 Sb$, - - $H_3 H_3$
Arsenikhydrür . . . . $H_3 As$, - - $H_3 H_3$

Diese Hydrüre haben die Eigenschaft, sich unmittelbar zu oxydiren, um die entsprechenden Basen[1]) zu bilden:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Cu_2 \\ Cu_2 \end{matrix} + OO = O \left\{\begin{matrix} Cu_2 \\ Cu_2 \end{matrix}\right. + O \left\}\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$$

2 Atome Kupferhydrür. Kupferoxydul.

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Sb \\ Sb \end{matrix} + O_3\, O_3 = O_3 \left\{\begin{matrix} Sb \\ Sb \end{matrix}\right. + O_3 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.$$

2 Atome Antimonhydrür. 3 Atome Sauerstoff. Antimonoxyd. 3 Atome Wasser.

Dieselben Hydrüre nehmen Chlor auf zur Bildung der entsprechenden Chloride,

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Sb + Cl_3\, Cl_3 = Cl_3\, Sb + Cl_3 \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

Antimonhydrür. 3 Atome Chlor. Chlorantimon. 3 Atome Chlorwasserstoffsäure.

§ 2575. Die *eigentlichen Metalle* umfassen den grössten Theil der metallischen Elemente der unorganischen Chemie:

Kalium, KK, abstammend von HH
Antimon, Sb Sb, - - $H_3 H_3$
Aluminium, $Al_2 Al_2$, - - - $H_3 H_3$

§ 2576. *Metalle der gepaarten Basen.* — Die organischen Metalle, welche in ihren chemischen Eigenschaften am meisten mit den eigentlichen Metallen übereinstimmen, sind diejenigen, welche den gepaarten Basen entsprechen (§ 2466); diese Verbindungen

---

1) Die arsenige Säure verhält sich wie eine Basis; man vgl. Arsenikbrechweinstein S. 718. Man weiss, dass die Arseniklösungen durch Schwefelwasserstoff wie die Auflösungen der Basen gefällt werden.

stellen den Typus Wasserstoff dar, worin zwei Atome Wasserstoff theils durch das Radical einer Metallbase, theils durch ein Alkoholradical vertreten sind:

Methylarsenid oder Arsenmethyl	$C_3\ H_9\ As = As, (C_1\ H_3)_3$
Aethylarsenid oder Arsenäthyl	$C_6\ H_{15}\ As = As, (C_2\ H_5)_3$
Methylhyperarsenid oder Cacodyl (2 Vol.) . . .	$C_4\ H_{12}\ As_2 = As_2 \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \end{array} \right.$
Aethylhyperarsenid oder Aethylcacodyl	$C_8\ H_{20}\ As_2 = As_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_2\ H_5)_2 \\ (C_2\ H_5)_2 \end{array} \right.$
Aethylantimonid oder Stibäthyl (2 Vol.)	$C_6\ H_{15}\ Sb = Sb, (C_2\ H_5)_3$
Aethylbismuthid oder Wismuthäthyl	$C_6\ H_{15}\ Bi = Bi, (C_2\ H_5)_3$
Aethylstannid oder Stannäthyl	$C_2\ H_5\ Sn = Sn, C_2\ H_5$

Diese Metalle erhält man durch Einwirkung der Arsenik-, Antimon-, Wismuth- oder Zinnlegirungen auf die Jodwasserstoffäther:

$$As\ Na_3 + 3\ I, C_2\ H_5 = As\ (C_2\ H_5)_3 + 3\ I\ Na$$

Natrium-arsenid. Jodäthyl. Aethylarsenid. Jodnatrium.

$$As \left\{ \begin{array}{l} Na_2 \\ Na_2 \end{array} \right. + 4\ I, C_2\ H_5 = As_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_2\ H_5)_2 \\ (C_2\ H_5)_2 \end{array} \right. + 4\ I\ Na$$

Natrium-hyperarsenid. Jodäthyl. Aethylcacodyl. Jodnatrium.

Die Alkoholarsenide entstehen gleichfalls durch Einwirkung der Alkoholzinkide (Zinkmethyl, Zinkäthyl) auf die Chlorüre des Arseniks (Cahours und Hofmann):

$$Cl_3\ As + 3\ Zn\ C_2\ H_5 = 3\ Cl\ Zn + As, (C_2\ H_5)_3$$

Arsenchlorid. Zinkäthyl. Zinkchlorid. Aethylarsenid.

Sie erscheinen vom Aussehen von Oelen, schwerer als Wasser, unlöslich in letzterem, von unangenehmem Geruch, oft bei Zutritt der Luft rauchend, unter Aufnahme von Sauerstoff, einige entzünden sich. Die gepaarten Metalle, welche Arsenik oder Antimon enthalten, sind ohne Zersetzung flüchtig.

Wenn sie den Zutritt der Luft aufnehmen, liefern sie gepaarte Basen; diese Oxydation tritt auch bei Berührung mit Quecksilberoxyd ein, welches dadurch zu Metall reducirt wird:

Arsenäthyloxyd	$C_{12}\ H_{30}\ As_2\ O_2 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} As\ (C_2\ H_5)_3 \\ As\ (C_2\ H_5)_3 \end{array} \right.$
Stibäthyloxyd .	$C_{12}\ H_{30}\ Sb_2\ O_2 = O_2 \left\{ \begin{array}{l} Sb\ (C_2\ H_5)_3 \\ Sb\ (C_2\ H_5)_3 \end{array} \right.$
Methylcacodyloxyd	$C_4\ H_{12}\ As_2\ O = O \left\{ \begin{array}{l} As\ (CH_3)_2 \\ As\ (CH_3)_2 \end{array} \right.$

Schwache Salpetersäure oxydirt die gepaarten Metalle unter Entwicklung von Stickstoffoxyd und Erzeugung salpetersaurer Salze:

Salpetersaures Arsenäthyl . . .	$C_6 H_{15} As O_6 N_2 = O_2$	$\left\{ \begin{array}{l} As (C_2 H_5)_3 \\ (NO_2)_2 \end{array} \right.$
Salpetersaures Stibäthyl	$C_6 H_{15} Sb O_6 N_2 = O_2$	$\left\{ \begin{array}{l} Sb (C_2 H_5)_3 \\ (NO_2)_2 \end{array} \right.$
Salpetersaures Methylcacodyl . .	$C_2 H_6 As O_3 N = O$	$\left\{ \begin{array}{l} As (CH_3)_2 \\ NO_2 \end{array} \right.$

In ätherischer Auflösung mit Schwefelblumen gekocht, verwandeln sich die gepaarten Metalle in Sulfide, deren wässrige Lösung sich zu Metallauflösungen verhält wie die der alkalischen Sulfide:

Arsenäthylsulfid .	$C_{12} H_{30} As_2 S_2 = S_2$	$\left\{ \begin{array}{l} As (C_2 H_5)_3 \\ As (C_2 H_5)_3 \end{array} \right.$
Stibäthylsulfid . .	$C_{12} H_{30} Sb_2 S_2 = S_2$	$\left\{ \begin{array}{l} Sb (C_2 H_5)_3 \\ Sb (C_2 H_5)_3 \end{array} \right.$
Methylcacodylsulfid	$C_4 H_{12} As_2 S = S$	$\left\{ \begin{array}{l} As (CH_3)_2 \\ As (CH_3)_2 \end{array} \right.$

Mit Chlor, Brom oder Jod behandelt, liefern sie basische Chloride, Bromide oder Jodide, deren wässrige Lösung die Silbersalze fällt:

Jodarsenäthyl .	$C_6 H_{15} As I_2 = I_2, As (C_2 H_5)_3$
Jodstibäthyl . .	$C_6 H_{15} Sb I_2 = I_2, Sb (C_2 H_5)_3$
Jodmethylcacodyl	$C_2 H_6 As I = I, As (CH_3)_2$

Mit Jodwasserstoffäther zusammengebracht, verbinden sie sich mit diesem Aether zu einer von Ammoniumhydrat abzuleitenden Basis, deren Stickstoff durch Arsen oder Antimon vertreten ist:

$As, (C_2 H_5)_3$	+	$I, C_2 H_5$	=	$I, As (C_2 H_5)_4$
Arsenäthyl.		Jodäthyl.		Jodarsenäthylium.
$Sb, (C_2 H_5)_3$	+	I, CH_3	=	$I, Sb (CH_3) (C_2 H_5)_3$
Stibäthyl.		Jodmethyl.		Jodstibäthylmethylium.

Zu bemerken ist, dass die Selenide und Telluride mit Alkoholradical sich gleichfalls wie die gepaarten Metalle verhalten.

§ 2577. **Alkoholhydrüre.** Die Substitution eines Alkoholradicals für ein Atom des Typus Wasserstoff liefert die Alkoholhydrüre.

Das Sumpfgas ist das am längsten bekannte Alkoholhydrür.

α. Homologe Hydrüre mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$:

Sumpfgas oder Methylhydrür . .	$CH_4 = H, CH_3$
Aethylhydrür	$C_2 H_6 = H, C_2 H_5$
Tetrylhydrür	$C_4 H_{10} = H, C_4 H_9$
Amylhydrür	$C_5 H_{12} = H, C_5 H_{11}$

u. s. w.

Diese Hydrüre entstehen zuweilen bei der Fäulniss oder bei der trocknen Destillation organischer Substanzen (das Methylhydrür erhält man so durch die Zersetzung des Holzes); sie bilden sich gleichfalls durch die Einwirkung des Zinks auf die entsprechenden Alkoholchloride oder -Jodide:

$$2\,I,\,C_5\,H_{11} + Zn\,Zn = 2\,I\,Zn + H,\,C_5\,H_{11} + C_5\,H_{10}$$

Jodamyl. Amylhydrür. Amylen.

Man beobachtet auch die Bildung derselben Hydrüre bei der Einwirkung des Wassers auf gewisse gemischte Metalle mit basischem und Alkoholradical, wie das Zinkäthylür:

$$Zn,\,C_2\,H_5 + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = H,\,C_2\,H_5 + O\left\{\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right.$$

Zinkäthylür. Aethylhydrür. Zinkhydrat.

Die Alkoholhydrüre sind gasförmige Körper oder ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeiten, welche keine Einwirkung auf Reagenzpapiere haben. Chlor greift sie an, unter Bildung chlorgepaarter Producte:

$$H,\,C_2\,H_5 + Cl\,Cl = H,\,C_2\,H_4\,Cl + Cl\,H.$$

Aethylhydrür. Chloräthylhydrür.

β. Homologe Hydrüre mit dem Radical $C_n\,H_{2n-1}$. Die Kohlenwasserstoffe nCH_2 (ölbildendes Gas, Tritylen etc.) scheinen Alkohol- und Aldehydhydrüre zugleich zu sein, ohne dass es indessen für jedes Glied zwei isomere, nicht identische Körper gebe.

Tritylen oder Propylen $C_3\,H_6$ stellt positiv das Hydrür des Acrylsäurealkohols dar; ob es einen isomeren Kohlenwasserstoff gebe, ist noch durch das Experiment zu ermitteln.

Man vgl. § 2581, *Aldehydhydrüre*.

γ. Homologe Hydrüre mit dem Radical $C_n\,H_{2n-7}$:

Benzin oder Phenylhydrür .	$C_6\,H_6 = H,\,C_6\,H_5$
Toluen oder Toluenylhydrür	$C_7\,H_8 = H,\,C_7\,H_7$
Xylen	$C_8\,H_{10} = H,\,C_8\,H_9$
Cumen	$C_9\,H_{12} = H,\,C_9\,H_{11}$
Cymen	$C_{10}\,H_{14} = H,\,C_{10}\,H_{13}$.

Diese Hydrüre entstehen bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen, wie Steinkohle, Holz, Toluharz etc. Man erhält sie gleichfalls durch Destillation der einbasigen Säuren mit dem Radical $C_n\,H_{2n-9}$ mit überschüssigem Aetzkalk oder -Baryt.

$$C_7\,H_6\,O_2 = CO_2 + C_6\,H_6$$

Benzoësäure. Benzin.

Das Toluen entsteht auch bei der Destillation des Toluylsäurealkohols mit alkoholischer Kalilösung; das Cymen findet sich im Kreuzkümmelöl und entsteht bei der Destillation des Cuminsäurealkohols mit Aetzkali.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Hydrüre dieser Reihe flüssig; zuweilen gestehen sie in der Kälte (wie Benzin). Sie sind ohne Zersetzung flüchtig.

Mit wasserfreier Schwefelsäure behandelt, liefern sie schwefelgepaarte Hydrüre:

$$H_2, (C_6 H_5)_2 + O, SO_2 = H_2, (C_6 H_4) SO_2 + O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.$$

2 Atome Benzin. Sulfobenzid.

Mit concentrirter Schwefelsäure verwandeln sie sich in schwefelgepaarte einbasige Säuren (§ 2488).

Mit rauchender Schwefelsäure oder einem Gemenge von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugen sie nitro- oder binitrogepaarte Hydrüre:

$$H, C_6 H_5 + O \left\{ \begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix} \right. = H, C_6 H_4 (NO_2) + O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.$$

Benzin. Salpetersäure. Nitrobenzin.

$$H, C_6 H_5 + 2 O \left\{ \begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix} \right. = H, C_6 H_3 (NO_2)_2 + 2 O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.$$

Benzin. 2 Atome Salpetersäure. Binitrobenzin.

Diese nitrogepaarten Producte verwandeln sich unter dem Einfluss reducirender Substanzen in Basen (§ 2578).

Der Einwirkung des Chlors oder Broms unterworfen, nehmen die Alkoholhydrüre dieser Reihe dieselben unmittelbar auf unter Bildung chlorgepaarter Chlorhydrate:

$$H, C_6 H_5 + Cl_3 Cl_3 = \left. \begin{matrix} H \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} C_6 H_2 (Cl_3) \\ H_3 \end{matrix}$$

Benzin. 2 Atome Chlor. Benzintrichlorid.

Alkoholische Kalianflösung zersetzt diese Chlorhydrate in Chlorwasserstoffsäure und chlorgepaarte Hydrüre:

$$\left. \begin{matrix} H \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} C_6 H_2 (Cl_3) \\ H_3 \end{matrix} = H, C_6 H_2 (Cl_3) + 3 Cl H.$$

Benzintrichlorid. Trichlorbenzin.

Die Alkoholhydrüre dieser Reihe werden von Phosphorsuperchlorid nicht angegriffen (Cahours).

Mehrere Kohlenwasserstoffe, namentlich das Naphthalin $C_{10}H_8$ nähern sich in ihrem Verhalten den Hydrüren dieser Reihe.

§ 2578. *Gepaarte Alkoholhydrüre.* — Die unmittelbare Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure auf die Alkoholhydrüre veranlasst die Entstehung verschiedener gepaarter Verbindungen.

Die *chlorgepaarten Hydrüre* erhält man aus den Hydrüren α und β:

Chloräthylhydrür . . . $C_2H_5Cl = H, C_2H_4Cl$
Trichlorbenzin . . . $C_6H_3Cl_3 = H, C_6H_2Cl_3$

Es sind flüchtige, in Wasser unauflösliche Verbindungen, von alkoholischer Kalilösung nicht angreifbar.

Bei der Einwirkung des Chlors auf die Hydrüre mit dem Radical C_nH_{2n-7} entsteht zuerst immer eine doppelte Zersetzung zwischen Chlor und Hydrür; allein die beiden Producte des Austausches (Chlorwasserstoffsäure und chlorgepaartes Hydrür) bleiben in Verbindung und zersetzen sich erst, wenn man diese Verbindung destillirt und mit alkoholischer Kalilösung behandelt.

Die *bromgepaarten Hydrüre* entstehen wie die vorhergehenden gechlorten Körper und zeigen auch ähnliche Eigenschaften.

Die *nitrogepaarten Hydrüre* erhält man bei der Auflösung der Alkoholradicale der Reihe β in rauchender Salpetersäure oder indem man sie mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt:

Nitrobenzin . . $C_6H_5(NO_2) = H, C_6H_4(NO)$
Binitrobenzin . $C_6H_4(NO_2)_2 = H, C_6H_3(NO_2)_2$
Nitrotoluen . . $C_7H_7(NO_2) = H, C_6H_6(NO_3)$ NO
Binitrotoluen . $C_7H_6(NO_2)_2 = H, C_7H_5(NO_2)_2$

u. s. w.

Folgende Körper gehören gleichfalls zu den nitrogepaarten Hydrüren:

Nitronaphthalin . $C_{10}H_7(NO_2) = H, C_{10}H_6(NO_2)$
Binitronaphthalin $C_{10}H_6(NO_2)_2 = H, C_{10}H_5(NO_2)_2$
Trinitronaphthalin $C_{10}H_5(NO_2)_3 = H, C_{10}H_4(NO_2)_3$

Diese nitrirten Verbindungen erscheinen in der Form von Flüssigkeiten oder krystallisirten Körpern, gewöhnlich von gelber Farbe. Unter dem Einfluss höherer Temperatur, zumal bei raschem Erhitzen,

zersetzen sie sich mit Explosion unter Entwicklung röthlicher Dämpfe. Alkoholische Kalilösung greift sie an und färbt sich damit braun oder schwarz.

Mit Schwefelwasserstoffammonium (oder essigsaurem Eisen) behandelt, verwandeln sie sich in Basen unter Vertauschung ihres Sauerstoffs gegen Wasserstoff (Zinin):

$$C_6 H_5 (NO_2) + 3 H_2 S = 2 H_2 O + 3 S + C_6 H_5 (NH_2)$$
Nitrobenzin. Anilin.

$$C_6 H_4 (NO_2)_2 + 3 H_2 S = 2 H_2 O + 3 S + C_6 H_4 (NO_2) (NH_2)$$
Binitrobenzin. Nitranilin.

$$C_6 H_4 (NO_2)_2 + 6 H_2 S = 4 H_2 O + 6 S + C_6 H_4 (NH_2)_2$$
Binitrobenzin. Azophenylamin oder Semibenzidam.

Man sieht, dass die binitrogepaarten Hydrüre durch Reduction mittelst Ammoniumsulfhydrat zwei verschiedene Basen bilden, je nachdem dasselbe die Hälfte oder die Gesammtheit der Nitroelemente des Hydrürradicals angreift. In ersterem Fall erhält man eine nitrogepaarte Basis (Nitranilin); im zweiten enthält die hervorgebrachte Base (Azophenylamin) keine Nitroelemente mehr.

Die zweifach schwefligsauren Alkalien üben gleichfalls eine reducirende Wirkung auf die nitrogepaarten Hydrüre aus; nur liefern sie statt der angeführten Basen die schwefelgepaarten Säuren (§ 2488) dieser Basen (Piria). So hat man:

$$C_{10} H_7 (NO_2) + 3 SO_2 + H_2 O = C_{10} H_7 (NH_2) SO_3 + 2 SO_3.$$
Nitronaphthalin. Thionaphthamin- und Naphthionsäure.

$$C_6 H_4 (NO_2)_2 + 6 SO_2 + 2 H_2 O = C_6 H_4 (NH_2)_2 S_2 O_6 + 4 SO_3.$$
Binitrobenzin. Disulfobenzolsäure.

Die *sulfogepaarten Hydrüre* entstehen aus den Alkoholhydrüren durch wasserfreie Schwefelsäure.

Sulfobenzid . . $C_{12} H_{10} SO_2 = H_2, (C_6 H_4)_2 SO_2$
Sulfonaphthalid . $C_{20} H_{14} SO_2 = H_2, (C_{10} H_6)_2 SO_2$

Es sind in Wasser unauflösliche, krystallisirbare Körper, ohne Einwirkung auf Reagenzpapiere.

Das Sulfobenzid löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer schwefelgepaarten einbasigen Säure (§ 2488).

§ 2579. Die *Alkoholmetalle*, vom grössten Theile der Chemiker unpassender Weise *Alkoholradicale* genannt, stellen den Typus Wasserstoff dar, worin zwei Atome durch Alkoholradicale vertreten sind.

Man kennt blos die Metalle, welche den Alkoholen mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$ entsprechen.

α. Metalle, welche zweimal dasselbe Radical enthalten:

Methyl oder Methylmethylür . . .	$C_2 H_6 = CH_3, CH_3$
Aethyl oder Aethyläthylür . . .	$C_4 H_{10} = C_2 H_5, C_2 H_5$
Tetryl, Butyl, Valyl oder Tetryltetrylür	$C_8 H_{18} = C_4 H_9, C_4 H_9$
Amyl oder Amylamylür	$C_{10} H_{22} = C_5 H_{11}, C_5 H_{11}$
Hexyl, Caproïl oder Hexylhexylür .	$C_{12} H_{26} = C_6 H_{13}, C_6 H_{13}$
Octyl, Capryl oder Octyloctylür . .	$C_{16} H_{34} = C_8 H_{17}, C_8 H_{17}$

β. Metalle, welche zwei verschiedene Radicale enthalten oder *gemischte Metalle:*

Tetryläthylür oder Aethylbutyl . . .	$C_6 H_{14} = C_2 H_5, C_4 H_9$
Amyläthylür oder Aethylamyl . . .	$C_7 H_{16} = C_2 H_5, C_5 H_{11}$
Hexylmethylür oder Methylcaproïl . .	$C_7 H_{16} = CH_3, C_6 H_{13}$
Amyltetrylür oder Butylamyl . . .	$C_9 H_{20} = C_4 H_9, C_5 H_{11}$
Hexyltetrylür oder Butylcaproïl . .	$C_{10} H_{22} = C_4 H_9, C_6 H_{13}$.

Die ersten Alkoholmetalle, welche zweimal dasselbe Radical enthalten, wurden im Jahre 1849 von Frankland und Kolbe erhalten. Wurtz lehrte 1855 die gemischten Alkohole kennen.

Die Alkoholmetalle entstehen durch Einwirkung des metallischen Zinks auf Jodwasserstoffsäureäther (Alkoholjodide) bei höherer Temperatur und starkem Druck. Aus Jodmethyl z. B. erhält man Jodzink und Zinkmethylür, und das letztere liefert, wenn es sich mit einer andern Menge Jodmethyl zersetzt, Methylmethylür und eine zweite Menge Jodzink:

$$I, CH_3 + Zn\,Zn = IZn + CH_3, Zn.$$
$$I, CH_3 + CH_3, Zn = IZn + CH_3, CH_3.$$

Die Einwirkung des Natrium auf die Chlorwasserstoffsäureäther liefert gleichfalls Alkoholmetalle:

$$2\,Cl, C_8 H_{17} + Na\,Na = 2\,Cl\,Na + C_8 H_{17}, C_8 H_{17}$$
Chloroctyl. Octyl.

Die Alkoholmetalle entstehen auch durch Elektrolyse der alkalischen Salze der Fettsäuren mit dem Radical $C_n H_{2n-1} O$; Wasserstoff und Kohlensäure entwickeln sich gleichzeitig und kohlensaures Alkali bleibt als Rückstand. Mit essigsaurem Kali z.B. erhält man:

$$2\,C_2H_3KO_2 + H_2O = CH_3,\,CH_3 + HH + CO_2,\,K_2O$$

Essigsaures Kali. — Methylmethylür. — Kohlensaures Kali.

Um diese Umwandlung zu begreifen, muss man sich erinnern, dass das Radical Acetyl C_2H_3O die Elemente des Radicals Carbonyl und des Radicals Methyl = CO, CH_3 enthält.

Die gemischten Metalle erhält man durch ähnliche Processe, entweder durch die Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von zwei Jodwasserstoffäthern in äquivalenten Verhältnissen, oder durch Elektrolyse eines Gemenges von Fettsäuren.

Die Alkoholmetalle bilden Gase oder ohne Zersetzung verflüchtigbare Flüssigkeiten. Sie werden von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen; Salpetersäure greift die oberen Glieder erst bei längerem Sieden an; Aetzkali bleibt ohne Einwirkung. Sauerstoff und Schwefel wirken nicht darauf, Chlor und Brom zersetzen es im Sonnenlicht unter Bildung von Derivaten durch Substitution; Phosphorsuperchlorid greift bei längerem Sieden die oberen Glieder an, indem es in Chlorür übergeht und gleichzeitig chlorgepaarte Producte erzeugt.

Nachstehende Tafel von Wurtz veranschaulicht die Art des Fortschreitens in den physischen Eigenschaften der Alkoholmetalle und liefert einen ferneren Beleg zu Gunsten der doppelten Formeln, welche wir dafür annehmen und nach Analogie für die Metalle und Metalloide der anorganischen Chemie.

Alkoholmetalle	Zusammensetzung	Dichtigkeit bei 0°	Dichtigkeit des Dampfes		Siedepunkt	Differenz der Siedepunkte
			Beobacht.	Theoret.		
Aethyltetryl	$C_6H_{14} = C_2H_5,\ C_4H_9$	0,7011	3,053	2,972	62°	26°
Aethylamyl	$C_7H_{16} = C_2H_5,\ C_5H_{11}$	0,7069	3,522	3,455	88°	18—24°
Methylhexyl	$C_7H_{16} = CH_3,\ C_6H_{13}$	"	3,426	3,455	82°?	24°
Tetryl	$C_8H_{18} = C_4H_9,\ C_4H_9$	0,7057	4,070	3,939	106°	26°
Tetrylamyl	$C_9H_{20} = C_4H_9,\ C_5H_{11}$	0,7247	4,465	4,423	132°	23°
Amyl	$C_{10}H_{22} = C_5H_{11},\ C_5H_{11}$	0,7413	4,956	4,907	158°	"
Tetrylhexyl	$C_{10}H_{22} = C_4H_9,\ C_6H_{13}$	"	4,917	4,907	155°	2×22°
Hexyl	$C_{12}H_{26} = C_6H_{13},\ C_6H_{13}$	0,7574	5,983	5,874	202°?	

§ 2580. Man kennt gemischte Metalle mit basischem und Alkoholradical:

Zinkmethylür $CH_3,\ Zn$

Zinkäthylür $C_2H_5,\ Zn$.

Diese 1849 von Frankland entdeckten Verbindungen entstehen durch Einwirkung von metallischem Zink auf die Jodalkohole. Es sind ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeiten, die sich bei Luftzutritt entzünden und durch Wasser in Alkoholhydrüre und Zinkhydrat zersetzen:

$$C_2 H_5, Zn + O\left\{\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right. = C_2 H_5, H + O\left\{\begin{matrix}Zn \\ H\end{matrix}\right.$$

Wenn man die Luft zutreten lässt, so dass man die Entzündung dabei vermeidet, so verwandeln sie sich in gemischte Aether (§ 2471); Schwefel verwandelt sie in gemischte Schwefelwasserstoffäther (§ 2507):

$$2\ CH_3, Zn + OO = 2\ O\left\{\begin{matrix}CH_3 \\ Zn\end{matrix}\right.$$

$$2\ CH_3, Zn + SS = 2\ S\left\{\begin{matrix}CH_3 \\ Zn\end{matrix}\right.$$

Chlor, Brom und Jod zersetzen sie in Chlor-, Brom- oder Jodzink und Chlor-, Brom- oder Jodalkohol. Diese Umwandlungen lassen sich auf folgende Weise ausdrücken:

$$CH_3, Zn + Cl\ Cl = \frac{Cl, CH_3}{Cl, Zn.}$$

Offenbar stellen die Metalle der oben (§ 2576) beschriebenen gepaarten Basen gleichfalls gemischte Metalle mit Basis- und Alkoholradical dar.

§ 2581. *Aldehydhydrüre.* — Die Substitution eines Aldehydradicals (als Hydrat betrachtet, § 2472) für ein Atom des Typus Wasserstoff liefert die Aldehydhydrüre.

α. Homologe Hydrüre mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$ oder Kohlenwasserstoffe nCH_2, den Alkoholen mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$ entsprechend:

Oelbildendes Gas . .	$C_2 H_4 = H, C_2 H_3$
Propylen oder Tritylen	$C_3 H_6 = H, C_3 H_5$
Tetrylen oder Butyren	$C_4 H_8 = H, C_4 H_7$
Amylen	$C_5 H_{10} = H, C_5 H_9$
Hexylen oder Oleen .	$C_6 H_{12} = H, C_6 H_{11}$
Heptylen	$C_7 H_{14} = H, C_7 H_{13}$
Octylen	$C_8 H_{16} = H, C_8 H_{15}$
Nonylen oder Eläen .	$C_9 H_{18} = H, C_9 H_{17}$
Ceten	$C_{16} H_{32} = H, C_{16} H_{31}$
Ceroten	$C_{27} H_{54} = H, C_{27} H_{53}$
Melen	$C_{30} H_{60} = H, C_{30} H_{59}.$

(Wir haben bereits (S. 820) gezeigt, dass diese Kohlenwasserstoffe auch die Alkoholhydrüre $C_n H_{2n-1}$ zu sein scheinen, wenigstens stellt das Tritylen das Hydrür des Acrylsäurealkohols dar.)

Die ersten Glieder dieser Kohlenwasserstoffreihe erscheinen unter den Destillationsproducten der Steinkohle. Sämmtlich entstehen sie durch Einwirkung eines Ueberschusses concentrirter Schwefelsäure und anderer begierig Wasser anziehender Substanzen auf die homologen Alkohole mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$, sowie durch die vereinigte Einwirkung des Zinks und der Hitze auf die Jodide und Bromide derselben Alkohole. Man beobachtet ferner die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe bei der Destillation der fettsauren Salze und selbst bei der Destillation der Fettsäuren, selbst wenn ihr Atomgewicht sehr hoch ist; oder wenn man sie durch eine dunkelroth glühende Röhre leitet.

Unter gewöhnlichen Umständen sind diese Kohlenwasserstoffe gasförmig (ölbildendes Gas, Propylen), flüssig (Amylen) oder fest (Ceroten). Die festen Kohlenwasserstoffe werden häufig unter dem Namen Paraffin verwechselt.

Mit Chlor oder Brom in Berührung gebracht, binden diese Kohlenwasserstoffe nCH_2 gewöhnlich anfangs Cl_2 oder Br_2, ohne dass Chlor- oder Bromwasserstoffsäure frei wird; allein bei verlängerter Einwirkung des Chlors und Broms entwickelt sich dieselbe und man erhält Aldehydbichloride oder -Bibromide (§ 2525), welche die Eigenschaft haben, sich mit alkoholischer Kalilösung in Chlor- oder Bromwasserstoffsäure und Aldehydchloride oder -Bromide zu zersetzen. So liefert das ölbildende Gas durch Einwirkung des Chlors allmälig:

$$C_2 H_4 Cl_2 = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \end{matrix} \right.$$

$$C_2 H_3 Cl_3 = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_2 (Cl) \\ H \end{matrix} \right.$$

$$C_2 H_2 Cl_4 = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H (Cl_2) \\ H \end{matrix} \right.$$

$$C_2 H Cl_5 = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 (Cl_3) \\ H \end{matrix} \right.$$

$$C_2 Cl_6 = Cl_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 (Cl_3) \\ Cl. \end{matrix} \right.$$

Wenn man Chlor und Natrium zugleich auf Octylen einwirken

lässt, so erhält man dieselbe violette Substanz wie aus octylchlorwasserstoffsaurem Aether und Natrium, S. 750,

$$2\,C_8\,H_{16} + Cl_2 + Na_2 = 2\,Cl,\,C_8\,H_{16}\,Na$$

Violette Substanz.

Die concentrirte Schwefelsäure wird von den unteren Gliedern der Kohlenwasserstoffe nCH_2 absorbirt; wenn man das Product nach Verdünnung mit Wasser destillirt, so entwickelt sich der entsprechende Alkohol (Berthelot),

$$C_2\,H_4 + H_2\,O = C_2\,H_6\,O.$$

Oelbildendes Gas. Alkohol.

Kocht man die flüssigen Glieder der Reihe dieser Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure, so erhält man die unteren Glieder der Fettsäuren mit dem Radical $C_n\,H_{2n-1}\,O$ (Schneider).

β. Homologe Hydrüre mit dem Radical $C_n\,H_{2n-9}$, den Alkoholen mit dem Radical $C_n\,H_{2n-7}$ entsprechend. Man hat sie noch nicht dargestellt. Ihre Zusammensetzung wäre folgende:

$$C_7\,H_6 = H,\,C_7\,H_5$$
$$C_8\,H_8 = H,\,C_8\,H_7$$
$$C_9\,H_{10} = H,\,C_9\,H_9$$
$$C_{10}\,H_{12} = H,\,C_{10}\,H_{11}\ \text{u. s. w.}$$

Das Cinnamen (§ 1661) zeigt zwar die Zusammensetzung des Hydrürs $C_8\,H_8$ und hat wie die Aldehydhydrüre die Eigenschaft Br_2 zu absorbiren; allein da es aus der Zimmtsäure entsteht und sich durch Kalihydrat in Benzoësäure und Essigsäure umwandelt, so ist wohl das Cinnamen vielmehr als ein Hydrür des Aldehyds *α* mit gepaartem Radical zu betrachten, $C_8\,H_8 = H,\,C_2\,H_2(C_6\,H_5)$, d. h. als das Hydrür des Essigsäurealdehyds, worin ein Atom Wasserstoff durch Phenyl vertreten wird.

§ 2582. Aldehydmetalle. — Die Substitution eines Aldehydradicals (als Hydrat betrachtet) für zwei Atome des Typus Wasserstoff liefert Aldehydmetalle.

α. Homologe Metalle mit dem Radical $C_n\,H_{2n-1}$ oder Kohlenwasserstoffe $C_n\,H_{2n-2}$.

Man kennt die chemische Geschichte der Kohlenwasserstoffe dieser Reihe nicht. Ihre Zusammensetzung wäre: $C_2\,H_2$, $C_3\,H_4$, $C_4\,H_6$, etc. Vielleicht gehört das Campholen (§ 1946) und Menthen (§ 2355) dazu; man hätte z. B. für das Menthen:

Menthen $C_{10} H_{18} = C H, C_9 H_{17}$
$= C_2 H_3, C_8 H_{15}$
$= C_3 H_5, C_7 H_{13}$, u. s. w.

Man sieht aus diesen Formeln, dass bei den Kohlenwasserstoffen dieser Reihe viele Isomerieen möglich sind.

β. Homologe Metalle mit dem Radical $C_n H_{2n-9}$ oder Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-18}$, den Aldehyden der Reihe *γ* entsprechend.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe würden $C_{14} H_{10}$, $C_{15} H_{12}$, $C_{16} H_{14}$, etc. enthalten. Man kennt keine solche Verbindungen.

Es ist klar, dass Kohlenwasserstoffe existiren können, welche ein Aldehydradical (als Hydrat betrachtet) und ein Alkoholradical zugleich enthalten. So lässt sich das Stilben (§ 1496), welches durch Oxydationsmittel leicht in Bittermandelöl übergeht, so darstellen:

Stilben $C_{14} H_{12} = C_7 H_5, C_7 H_7$.

Negative Metalle.

§ 2583. Die *Säurehydrüre* stellen den Typus Wasserstoff dar, worin die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Säureradical vertreten wird. Sie umfassen die mit dem Namen *Aldehyde* bezeichneten Körper, welche durch Oxydation in Säuren übergehen.

Die Säurehydrüre sind ein-, zwei- oder dreiatomig, d. h. sie stammen von einem, zwei oder drei Atomen Wasserstoff ab, je nachdem die entsprechenden Säuren von einem, zwei oder drei Atomen Wasser abstammen.

α. Einatomige, einbasige Säurehydrüre, HH:

Essigsäurealdehyd oder Acetylhydrür . .	$C_2 H_4 O = H, C_2 H_3 O$
Propionsäurealdehyd oder Propionylhydrür	$C_3 H_6 O = H, C_3 H_5 O$
Buttersäurealdehyd oder Butyrylhydrür .	$C_4 H_8 O = H, C_4 H_7 O$
Benzoësäurealdehyd oder Benzoïlhydrür .	$C_7 H_6 O = H, C_7 H_5 O$
Cuminsäurealdehyd oder Cumylhydrür . .	$C_{10} H_{12} O = H, C_{10} H_{11} O$
Salicylsäurealdehyd oder Salicylhydrür .	$C_7 H_6 O_2 = H, C_7 H_5 O_2$
Anissäurealdehyd oder Anisylhydrür . .	$C_8 H_8 O_2 = H, C_8 H_7 O_2$
Zimmtsäurealdehyd oder Cinnamylhydrür .	$C_9 H_8 O = H, C_9 H_7 O$.

Die genannten Hydrüre stellen dieselben Körper dar, wie die angeführten Aldehyde (§ 2472).

Folgende Substanzen stellen die Aldehyde mehrerer Mineralsäuren dar:

Salpetersäurealdehyd oder salpetrige Säure	$N H O_2 = H, N O_2$
Unterchlorigsäurealdehyd oder Chlorwasserstoffsäure . .	$Cl H = H, Cl$
Cyansäurealdehyd oder Cyanwasserstoffsäure	$C HN = H, Cy$

Unterphosphorigsäurealdehyd [1]) oder selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff . . . . P H = H, P.

β. Zweiatomige, zweibasige Säurehydrüre, $H_2 H_2$.

Unterschwefligsäurealdehyd oder Schwefelwasserstoff . S H_2 = H_2, S

Der unterselenigen Säure entsprechendes Aldehyd oder Selenwasserstoff . . . . Se H_2 = H_2, Se.

γ. Dreiatomige, dreibasige Säurehydrüre, $H_3 H_3$.

Phosphorigsäurealdehyd oder nicht selbst entzündlicher Phosphorwasserstoff [2]) . . . . P H_3 = H_3 P

Antimonigsäurealdehyd oder Antimonwasserstoff , . Sb H_3 = H_3, Sb.

§ 2584. Die *Säuremetalle* stellen den Typus Wasserstoff dar, dessen beide Atome durch ein Säureradical vertreten sind. Alle einfachen, unter dem Namen *Metalloïde* bekannten Körper (Phosphor, Schwefel, Chlor, etc.) gehören zu dieser Classe.

Umwandlungen der organischen Substanzen durch Reagentien.

§ 2585. Wir haben in der Einleitung zu diesem Buche (§ 1) die Mittel zusammengestellt, deren sich der Chemiker bedient, um die organischen Substanzen umzuwandeln. Diese Mittel sind hauptsächlich dreierlei Art: die Substitution oder doppelte Zersetzung, die Oxydation oder Verbrennung [3]).

Die *Substitutionsmittel* umfassen den grössten Theil der anorganischen Körper, sowie der organischen Körper selbst: Chlor,

---

1) P Radical Hypophosphor, äquivalent H.

Der Phosphor verhält sich zum Kalk, wie der Schwefel, indem er Phosphid und unterphosphorigsaures Salz bildet:

$$PP + O_2\,Ca_4 = P\,Ca + O_2 \left\{ \begin{matrix} P\,Ca_2 \\ Ca \end{matrix} \right.$$

P Ca verwandelt sich durch Wasser in Kalk und PH (selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff).

Nach der angeführten Gleichung absorbirten 28 Kalk 16 Phosphor. Diese Zahlen stimmen mit Dumas' Angabe überein, welcher fand, dass 28 Kalk 16,5 Phosphor absorbiren.

2) Radical Phosphor, äquivalent H_3.

3) Die Oxydation und Desoxydation lassen sich gleichfalls als doppelte Zersetzungen darstellen. (Man vergl. § 2452.)

Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure, Ammoniak, Phosphorsuperchlorid, etc. werden häufig als Substitutionsmittel angewendet.

Die *Verbrennungsmittel*, welche am meisten benützt werden, sind: Sauerstoff, atmosphärische Luft, Salpetersäure, Chromsäure, Aetzkali, Natron, Kalk, Baryt, das Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure, braunes Bleihyperoxyd, Chlorwasser, trockne Destillation etc. Mit Hülfe dieser Verbrennungsmittel lässt sich eine grosse Zahl von Umwandlungen effectuiren; sie bringen Sauerstoff mit den organischen Atomen in Verbindung und vereinfachen sie in der Regel unter Verbrennung von Kohlenstoff und Wasserstoff; jede Substanz, welche irgend eine Stelle auf dem Gebiete der organischen Verbindungen einnimmt, verwandelt sich unter dem Einfluss der Verbrennungsmittel entweder in einen höher oxydirten Körper oder in kohlenstoff- und wasserstoffärmere Verbindungen.

Die *Reductionsmittel* binden Wasserstoff an die organischen Substanzen, oder entziehen ihnen Sauerstoff, Chlor, Brom, etc.; von denselben verdienen besonders erwähnt zu werden: Wasserstoff in statu nascendi (metallisches Zink und Schwefelsäure, Kalium und Natrium, schweflige Säure, Schwefelwasserstoffgas, Zinnchlorür, essigsaures Eisen. Die Reductionsmittel sind von minder allgemeiner Anwendung als die entgegengesetzten, die Oxydationsmittel.

Es ist kein Mittel bekannt, welches nach Belieben Kohlenstoff mit den organischen Substanzen in Verbindung zu bringen gestattet. Durch Zersetzung des Ammoniaks mittelst schwarzer Kohle bei höherer Temperatur kann man zwar Cyanwasserstoffsäure erhalten und daraus Ameisensäure und andere Derivate; bei der Auflösung des Gusseisens in Schwefelsäure ist der Wasserstoff, welcher sich entwickelt, mit dem Dampfe eines kohlenstoffhaltigen Oels geschwängert, welches einige Aehnlichkeit mit der natürlichen Naphtha hat und in concentrirter Schwefelsäure auflöslich ist; bei der Darstellung des Kalium aus kohlensaurem Kali erhält man gleichfalls organische Verbindungen (Croconsäure, § 86; Rhodizonsäure, § 88), welche Kohlenstoff unter ihren Elementen enthalten. Allein diese Arten von Carbonisationen sind sehr selten und sie lassen sich nach keinem Gesetze voraussehen.

Allerdings kann man in einer Masse von Fällen Producte erhalten, deren Atom mehr Atome Kohlenstoff enthält als das des Körpers, aus dem diese Producte hervorgehen: so enthält der Alkohol C_2 und

der Aether, welcher daraus entsteht, C_4; die Essigsäure enthält C_2 und das Aceton, welches man daraus erhält, C_3; die Benzoësäure enthält C_7 und das Benzophenon, eines seiner Derivate, C_{13}. Diese Fälle von Vervielfältigung der Atome treten namentlich bei der trocknen Destillation nicht flüchtiger Substanzen auf, wenn sie Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff nicht in den erforderlichen Verhältnissen enthalten, um flüchtige Verbindungen (Kohlensäure, Wasser, Ammoniak, Kohlenwasserstoffe, etc.) zu bilden, welche der Temperatur zu widerstehen vermögen, welcher die organische Substanz ausgesetzt ist. Es wirken dann zwei, drei oder mehr Atome der Substanz zur Bildung dieser flüchtigen Producte zusammen; und wenn sich unter diesen Producten welche vorfinden, deren Atom mehr Kohlenstoff enthält als das primitive Atom, so können sie stets durch Oxydationsmittel die primitive Substanz regeneriren oder eines ihrer nächsten Derivate.

Viele Agentien greifen die organischen Substanzen unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen an; in andern Fällen ist die Mitwirkung der Wärme zum Eintreten der Reaction nothwendig; oft ist die gleichzeitige Anwendung eines hohen Hitzegrades und eines starken Druckes nothwendig [1]).

Licht.

§ 2586. Das Licht begünstigt in der Regel die Wirkung des Chlors und Broms auf die organischen Substanzen. Man hat beobachtet, dass die Producte, welche man mit diesen Agentien unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen erhält, mehr Chlor oder Brom in Substitution für Wasserstoff enthalten als diese Producte, wenn man sie im Schatten oder im zerstreuten Licht erhält. Das Sonnenlicht ist gleichfalls den Reactionen der Jodverbindungen günstig: es bestimmt unter andern die Bildung von Jodquecksilbermethyl durch die Berührung von metallischem Quecksilber mit Jodmethyl (§ 1221).

Die meisten organischen Silbersalze färben und verändern sich am Licht.

Die Farbstoffe der Blüthen und anderer Pflanzentheile verblassen

1) Berthelot, welcher zahlreiche Reactionen mit Hülfe eines starken Druckes ausführte, hat einen Apparat beschrieben, um diese Experimente ohne Gefahr auszuführen (Journ. de Pharm. XXIII. 351).

oft am Licht, welches die Einwirkung des Sauerstoffes auf dieselben zu begünstigen scheint. Das Santonin wird am Lichte gelb, ohne seine Zusammensetzung zu verändern.

Elektricität.

§ 2587. Der Mangel der Leitungsfähigkeit der meisten organischen Substanzen verhindert ihre Zersetzung durch Galvanismus; auch kann man in dieser Beziehung nur mit gewissen Salzen Resultate erhalten.

Die Auflösung alkalischer Salze der homologen Säuren mit dem Radical $C_n H_{2n-1} O$ zersetzt sich durch den elektrischen Strom unter Bildung von Kohlensäure und Alkoholmetallen. (Man vergl. S. 686.)

Die alkalischen Salze gewisser chlorgepaarten Säuren werden unter denselben Umständen angegriffen, indem sie Chlor gegen Wasserstoff austauschen (vergl. S. 698).

Wir verdanken insbesondere Kolbe und Frankland Untersuchungen dieser Richtung.

Wärme.

§ 2588. Die organischen Verbindungen erleiden durch die Wärme Umwandlungen, welche je nach Natur und Verhältniss der Elemente wechseln, welche sie enthalten. Wenn die organischen Substanzen in der Wärme ohne Zersetzung verdampfen, heissen sie *flüchtig* im Gegensatze zu den *fixen* Substanzen, welche sich bei gewisser Temperatur verändern, so dass sie neue Producte liefern. Indessen ist dieser Unterschied zwischen den beiden Classen der Körper bisweilen nicht scharf begrenzt.

Wir haben anderwärts (§ 2622) die Beziehungen angeführt, welche man zwischen der Zusammensetzung und dem Siedepunkt der flüchtigen Verbindungen beobachtet. Ohne das allgemeine Gesetz zu kennen, wovon die Flüchtigkeit der Körper abhängig ist, kann man doch nach zahlreichen bekannten Thatsachen behaupten, dass der Sauerstoff sie zu vermindern strebt. In der That sind die ohne Zersetzung flüchtigen Substanzen entweder sauerstofffrei oder sie enthalten nur wenige Sauerstoffatome. So enthalten die flüchtigen Oele, die Alkohole und Aether nur ein oder zwei Atome Sauerstoff; ebenso findet man in den ohne Zersetzung flüchtigen Säuren auch nicht mehr als zwei oder drei Atome Sauerstoff. Dagegen enthält die Weinsäure, Citronsäure, Zucker, Stärkmehl, Salicin und alle

solche Körper, welche durch Destillation zerstört werden, in ihrer Zusammensetzung 6, 7 und bis 11 oder 12 Atome Sauerstoff.

Die Nichtflüchtigkeit der organischen Verbindungen nimmt noch mehr zu, wenn sie ausser dem Sauerstoff Stickstoff enthalten, wie das Albumin, Fibrin, der Leim, etc. Die Erhöhung des Atomgewichtes influirt natürlich auch auf die Flüchtigkeit der Körper; man nehme eine Reihe homologer Verbindungen, welche dieselbe Zahl von Sauerstoffatomen enthalten, so wird die mindest flüchtige die sein, deren Atomgewicht das höchste ist.

§ 2589. Alle fixen Substanzen, welche man der Einwirkung der Wärme unterwirft, entwickeln flüchtige Substanzen und hinterlassen zuletzt Kohle als Rückstand. Dieser Rückstand ist in der Regel um so reichlicher, je sauerstoffreicher die der Destillation unterworfene Substanz.

Die Producte der trocknen Destillation sind, was die anorganischen Substanzen betrifft, Wasser und Kohlensäure bei Körpern, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, wozu bei stickstoffhaltigen Körpern noch Ammoniak und Schwefelwasserstoff und schweflige Säure bei schwefelhaltigen Körpern hinzukommt. Diese anorganischen Producte sind meistens von gasartigen, flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen, sowie von andern neutralen, basischen oder sauren Producten begleitet, deren Natur je nach den der trocknen Destillation unterworfenen Substanzen abweicht. Das Sumpfgas (Methylhydrür), das ölbildende Gas, Benzin, Naphthalin, Paraffin sind Kohlenwasserstoffe, die man gewöhnlich unter diesen Umständen erhält. Essigsäure ist gleichfalls ein sehr häufiges Product der trocknen Destillation. Unter den basischen Producten kann man das Anilin und seine Homologen, das Picolin und seine Homologen, etc. erwähnen.

Die organischen Substanzen, welche sich bei der Destillation unverändert verflüchtigen, werden demungeachtet durch die Wärme zersetzt, wenn man den Dampf durch eine dunkelroth glühende Röhre leitet. So kann das Terpentinöl in mehrere Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden, wovon einige flüchtiger sind als es selbst.

Die sauerstoffhaltigen oder stickstoffreichen Substanzen liefern nicht blos durch trockne Destillation die verschiedenartigsten Producte, sondern sie werden auch durch chemische Agentien leichter angegriffen als die ohne Zersetzung flüchtigen. Gewöhnlich reagiren

dieselben, namentlich die Oxydationsmittel sehr stürmisch auf die sauerstoffhaltigen Substanzen und verwandeln sie fast unmittelbar in Oxal- und Ameisensäure.

Da der Grad der Flüchtigkeit bei einer organischen nicht stickstoffhaltigen Substanz zum grossen Theil von dem Sauerstoffverhältnisse abhängt, welches sie enthält, so ist es einleuchtend, dass man, beim Erhitzen bis zur Zersetzung, diesen Sauerstoff bestimmt, sich mit dem Kohlenstoff oder Wasserstoff der organischen Substanz zu verbinden, so dass Kohlensäure und Wasser entsteht, flüchtige Substanzen, die bei der Destillation übergehen, während man als Rückstand ein Product erhält, welches fähig ist, der Temperatur zu widerstehen, bei welcher es sich gebildet hat. Uebersteigt man diese Temperatur, so erleidet dieses Product, wenn es nicht selbst flüchtig ist, eine neue Veränderung und verändert sich seinerseits. Das Product dieser neuen Umwandlung, welche sich gleichfalls nach den Bedingungen der Temperatur richtet, durchläuft eine dritte Reihe von Umwandlungen und so fort, so dass die Producte der trocknen Destillation einer und derselben Substanz ausserordentlich wechseln können, je nach der Temperatur, wobei man sie erhitzt und je nachdem diese Temperatur mehr oder weniger anhält. Man kann so selbst die Bildung von neuen zusammengesetzteren Verbindungen bestimmen, als die ursprüngliche, indem man mehrere Atome der Substanz sich zugleich zu zersetzen zwingt, da ein einziges Atom nicht die zur Bildung von flüchtigen Producten erforderlichen Elemente liefert, wie Wasser und Kohlensäure.

Oft ist daher die trockene Destillation ein Act der moleculären Complication und der Verbrennung, eingeleitet unter den ungünstigsten Umständen: man kann sie bestimmter in ihren Resultaten aufführen, wenn man die organischen Substanzen vor der Destillation mit Baryt, Kalk oder Kali mischt, welche die Kohlensäure binden, welche durch die auf Kosten des Sauerstoffs der organischen Substanz selbst bewirkte Verbrennung entsteht. Sobald dieser Sauerstoff erschöpft ist, sobald die gesammte Menge desselben dazu gedient hat, Wasser, Kohlensäure, Essigsäure oder sauerstoffhaltige flüchtige Oele zu bilden, dann erscheinen die Kohlenwasserstoffe; die mindest flüchtigen gehen in der Regel zuletzt über.

§ 2590. Bei Untersuchung der Art und Weise, wie sich die organischen Säuren unter dem Einfluss der Wärme verhalten, hat

Pelouze[1]) die Existenz einer höchst einfachen Beziehung zwischen der Zusammensetzung der *Pyrosäuren*, welche durch die Wirkung des Feuers entstehen, und der der Säuren, aus denen sie entstehen, gefunden. Diese Beziehungen lassen sich auf nachstehende Weise formuliren: *Eine Pyrosäure unterscheidet sich von der ursprünglichen Säure durch die Elemente des Wassers und der Kohlensäure oder durch die Elemente des erstern oder der letztern.*

Folgende Formeln veranschaulichen die Entstehung einiger Pyrosäuren nach dem erwähnten Gesetz:

$$C_6 H_{10} O_8 = C_5 H_4 O_3 + C O_2 + 3 H_2 O$$

Pyroschleimsäure.

$$C_7 H_4 O_7 = C_6 H_4 O_5 + C O_2$$

Mekonsäure. Pyromekonsäure.

$$C_6 H_8 O_7 = C_5 H_6 O_4 + C O_2 + H_2 O$$

Citronsäure. Itaconsäure.

Mehrere ohne Zersetzung flüchtige Säuren können gleichfalls die Elemente der Kohlensäure verlieren, wenn man sie mit Aetzkalk oder -Baryt gemengt, destillirt:

$$C_7 H_6 O_2 = C_6 H_6 + C O_2$$

Benzoësäure. Benzin.

$$C_9 H_8 O_2 = C_8 H_8 + C O_2$$

Zimmtsäure. Cinnamen.

$$C_7 H_6 O_3 = C_6 H_6 O + C O_2$$

Salicylsäure. Phensäurealkohol.

Die merkwürdigen Beziehungen, welche man zwischen der Basicität der organischen Säuren und der Zahl der Kohlensäureatome beobachtet, welche sie ausscheiden können, entweder durch die blosse Wirkung der Wärme oder durch die vereinte Wirkung derselben mit der des Aetzkalks oder Baryts[2]), bestehen in Folgendem: *eine einbasige Säure kann $C O_2$, eine zweibasige $2 C O_2$ und eine dreibasige $3 C O_2$ ausscheiden.*

1) Pelouze, Journ. de chim. méd., X, 129; Poggend. Ann., XXXI, 212.
2) Gerhardt, Précis de chim. organique, I, 80.

So kann sich eine einbasige Säure in $C\,O_2$ und einen Kohlenwasserstoff oder einen Alkohol zersetzen:

die Essigsäure	$C_2\,H_4\,O_2$	wird	$C\,O_2 + C\,H_4$	, Sumpfgas
die Benzoësäure	$C_7\,H_6\,O_2$	„	$C\,O_2 + C_6\,H_6$	, Benzin
die Zimmtsäure	$C_9\,H_8\,O_2$	„	$C\,O_2 + C_8\,H_8$	, Cinnamen
die Cuminsäure	$C_{10}\,H_{12}\,O_2$	„	$C\,O_2 + C_9\,H_{12}$	, Cumen
die Salicylsäure	$C_7\,H_6\,O_3$	„	$C\,O_2 + C_6\,H_6\,O$	, Phensäurealkohol
die Anissäure	$C_9\,H_8\,O_3$	„	$C\,O_2 + C_8\,H_8\,O$	, Methylphensäurealkohol.

Eine zweibasige Säure kann sich zersetzen entweder in ein Atom Kohlensäure und eine einbasige Pyrosäure oder in zwei Atome Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff oder in dieselben Producte + Wasser:

die Oxalsäure	$C_2\,H_2\,O_4$	wird	$C\,O_2 + C\,H_2\,O_2$	, Ameisensäure
die Comensäure	$C_6\,H_4\,O_5$	„	$C\,O_2 + C_5\,H_4\,O_3$	, Pyromekonsäure
die Gallussäure	$C_7\,H_6\,O_5$	„	$C\,O_2 + C_6\,H_4\,O_2$	, Metagallussäure + $H_2\,O$
die Weinsäure	$C_4\,H_6\,O_6$	„	$C\,O_2 + C_3\,H_4\,O_3$	, Pyroweinsäure + $H_2\,O$
die Schleimsäure	$C_6\,H_{10}O_8$	„	$C\,O_2 + C_5\,H_4\,O_3$	, Pyroschleimsäure + $3\,H_2\,O$
die Phthalsäure	$C_8\,H_6\,O_4$	„	$2\,C\,O_2 + C_6\,H_6$	, Benzin.

Eine dreibasige Säure kann sich zersetzen entweder in ein Atom Kohlensäure und eine zweibasige Pyrosäure, oder in zwei Atome Kohlensäure und eine einbasige Pyrosäure, oder in drei Atome Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff, mit oder ohne Wasser:

die Aconitsäure	$C_6\,H_6\,O_6$	wird	$C\,O_2 + C_5\,H_6\,O_4$	, Itaconsäure
die Citronsäure	$C_6\,H_8\,O_7$	„	$C\,O_2 + C_5\,H_6\,O_4$	, Itaconsäure + $H_2\,O$
die Mekonsäure	$C_7\,H_4\,O_7$	„	$C\,O_2 + C_6\,H_4\,O_5$	, Comensäure
die Mekonsäure	$C_7\,H_4\,O_7$	„	$2\,C\,O_2 + C_5\,H_4\,O_3$	, Pyromekonsäure.

Von dieser Regel hat man noch keine Ausnahme beobachtet.

Sauerstoff und atmosphärische Luft.

§ 2591. Wenn die organischen Substanzen rein sind, frei von Wasser und geschützt vor Berührung mit Luft, so geschieht es selten, dass sie sich allein verändern ohne Hinzukommen eines chemischen Agens, welches zu dem einen oder dem andern seiner Bestandtheile eine Anziehung hat. Viele davon zersetzen sich aber durch den gleichzeitigen Einfluss von Luft und Feuchtigkeit. Man sagt dann gewöhnlich, diese Substanzen *zersetzen sich von selbst*, ein höchst unpassender Ausdruck, da diese Veränderung kaum eintritt ohne vorgängige Einwirkung von Wasser oder Sauerstoff. In der That hat die Gährung der Pflanzensäfte, das Sauerwerden und in Folge dessen eintretende Gerinnen der Milch, das Faulen der Früchte, alle diese Erscheinungen und viele andere, die als freiwillige Zersetzungen betrachtet werden, zur ersten Ursache die verbrennende Wirkung, welche die Luft auf gewisse Bestandtheile dieser Substanzen ausübt.

Der Pflanzensaft, welcher der Veränderung am meisten unterworfen ist, erhält sich vollkommen bei Abschluss der Luft, so lange als das Organ oder Gewebe, welches ihn enthält, der Wirkung derselben widersteht; allein dieser Saft verdirbt, sobald er einer einzigen Luftblase begegnet. Wir haben uns bereits (§ 2440) über diese Art von Erscheinungen weiter ausgelassen.

Von den Substanzen, welche sich in Berührung mit Luft zu verändern vermögen, sind insbesondere anzuführen die flüchtigen Oele, die Glyceride oder neutralen Fette und vor Allen die zugleich sehr stickstoff- und sauerstoffichen Substanzen von sehr vielfacher Zusammensetzung, wie die Eiweisssubstanzen.

Die flüchtigen Oele, denen Blüten und Blätter der Pflanzen ihren Geruch verdanken, unterscheiden sich im Allgemeinen durch die Schnelligkeit, womit sie den Sauerstoff der Luft absorbiren, so dass sie ihre Flüchtigkeit verlieren und sich in Harze umwandeln. Mehrere dieser Oele verwandeln sich selbst durch diese Oxydation in wohl charakterisirte Säuren: so verwandelt sich das Zimmtöl in Zimmtsäure, das Kreuzkümmelöl in Cuminsäure, das Terpentinöl in Ameisensäure.

Wegen dieser Eigenschaft, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und sich zu verharzen, werden auch die siccativen Oele (§ 1295) bei der Firnissbereitung benützt. Im Zustande vollkommener Reinheit scheinen sich die fetten, nicht trocknenden Oele nicht an der Luft zu verändern, allein da sie in rohem Zustand stets die Fragmente stickstoffhaltiger, sehr leicht veränderlicher Gewebe enthalten, so ertheilen ihnen diese die Eigenschaft, ranzig zu werden, d. h. sich an der Luft zu zersetzen.

Die Stickstoffsubstanzen, welche Bestandtheile des thierischen Organismus bilden, wie das Fibrin, Albumin, Caseïn, gehören unstreitig zu denjenigen, welche die Luft auf die stürmischste und heftigste Weise angreift. Jedermann kennt die schnelle Veränderung, welche Blut, Eiweiss, Milch bei Berührung mit Luft erleiden. Wir haben uns bereits über die Eigenschaft ausgelassen, welche die Eiweisssubstanzen besitzen, als *Fermente* zu wirken, d. h. ihren Zustand der Zersetzung solchen Substanzen mitzutheilen, welche sich in Berührung mit ihnen befinden (§ 2441).

Die langsamen Verbrennungen, welche die Luft einleitet, haben selten die Wirkung, die organischen Substanzen auf sehr rasche

Weise zu zersetzen. Zuweilen verbindet sich der Sauerstoff unmittelbar damit, ohne dass sich weder Wasser, noch Kohlensäure bildet. Ein anderesmal bildet der Sauerstoff Wasser mit einem Theil des Wasserstoffs der organischen Substanz; dieser Fall kommt bei Umwandlung des Indigweiss in Indigblau vor. Oft ist Kohlensäure das Resultat dieser langsamen Verbrennungen: so entwickelt feuchte Holzfaser an der Luft constant Kohlensäure und verwandelt sich endlich in eine braune oder schwarze zerreibliche Masse (Moder, Humus, Ulminsäure) (§ 998).

Die langsamen Verbrennungen werden insbesondere durch die Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden begünstigt. Reiner Alkohol erhält sich unbegrenzt lange Zeit; allein mit Aetzkali versetzt, röthet er sich an der Luft und verharzt sich nach und nach. Tannin und Gallussäure verhalten sich auf ähnliche Weise. In einem feuchten Boden, welcher Kalk enthält und von der Luft durchdringbar ist, geht die Fäulniss der Pflanzen- und Thierstoffe weit rascher von Statten, als in einem solchen, worin diese Bedingungen ausgeschlossen sind.

Gewisse poröse oder sehr fein zertheilte Körper begünstigen gleichfalls die langsame Verbrennung auf bemerkenswerthe Weise. So bewirkt Platinschwamm und namentlich Platinschwarz (welches man durch Kochen von Platinchlorid mit Alkohol erhält) die Oxydation der Alkohole und die Umwandlung dieser Körper in die entsprechenden Säuren. Wenn man Platinschwarz mit einer kleinen Menge Alkohol in Berührung bringt, so erhitzt sich die Flüssigkeit selbst bis zum Weissglühen und fängt Feuer.

Man kann wirkliche Verbrennungen bei niedrigen Temperaturen hervorbringen, wenn man Sauerstoff auf ein inniges Gemenge von Platin und organischer Substanz in einem dazu eingerichteten Apparat[1]) leitet. Die Weinsäure liefert bereits bei 160° Wasser und Kohlensäure; unter 250° stellt das Gewicht der Kohlensäure und des Wassers bis auf 2 Procente die elementare Zusammensetzung der Säure dar. Paraweinsäure und Zucker verhalten sich auf ähnliche Weise. Butter, Olivenöl, Stearinsäure und Wachs brennen gegen 100° und ihre Verbrennung ist schon unter 200° vollständig. Stearinsäure und Wachs

1) Millon und Reiset, Compt. rend. de l'Acad., XVI, 1190.

entzünden sich selbst mit glänzendem Licht in einem Sauerstoffstrom bei 280°.

Merkwürdiger Weise wirkt Bimsstein und Holzkohle wie Platinschwamm; diese drei Substanzen wirken bei verschiedenen Graden auf dieselbe Substanz und können sich gegen mehrere andere bald activ, bald unthätig verhalten. Wenn man in Dampfform gebrachten Alkohol oder Aether in zwei Röhren destillirt, welche in ein und dasselbe Metallbad tauchen, die eine mit gepulvertem Bimsstein, die andere mit Platinschwamm gefüllt, so destillirt Alkohol und Aether über dem Bimsstein bei 300° und darüber unverändert; während man auf Seite des Platinschwamms über 220° eine reichliche Gasentwicklung erhält. Essigsäure destillirt unverändert über Bimsstein, während sie über Platinschwamm sich vollständig zersetzt; steigert man die Temperatur, bis Zersetzung über dem Bimsstein eintritt, so entstehen auf beiden Seiten völlig verschiedene Gase.

Chlor, Brom, Jod.

§ 2592. Das *Chlor* verhält sich zu den organischen Substanzen auf vier verschiedene Arten: 1) es verbindet sich unmittelbar mit denselben ohne Entziehung von Wasserstoff; 2) es entzieht einzig und allein Wasserstoff; 3) es verbindet sich mit den organischen Substanzen nach Entziehung von Wasserstoff; 4) es oxydirt sie unter Zersetzung von Wasser.

α. Die Körper, welche sich unmittelbar mit dem Chlor zu verbinden vermögen, sind die Metalle der gepaarten Basen (§ 2576), die Alkoholhydrüre mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$, die Aldehydhydrüre mit dem Radical $C_n H_{2n-1}$ und einige andere ähnliche Substanzen. Wir haben die Eigenschaften der gechlorten Körper bereits kennen gelehrt, welche aus dieser Verbindung von Chlor mit den erwähnten Körpern entstehen (§ 2525).

Wir wollen nur wiederholen, dass die Producte aus der Verbindung des Chlors mit den Kohlenwasserstoffen die Eigenschaft haben, sich unter der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung und zuweilen schon durch die blosse Einwirkung der Wärme in Chlorwasserstoffsäure und andere gechlorte Verbindungen zu zersetzen.

Nach Malaguti bindet der Pyroschleimsäureäther unmittelbar Chlor wie die Alkohol- und Säurehydrüre.

Wenn man die Chloride der gepaarten Basen ausnimmt, deren

Auflösung sich zu den Silbersalzen wie die Auflösung der anorganischen Chloride verhält, fällt keines der durch die unmittelbare Einwirkung des Chlors auf die organischen Substanzen gebildeten Chloride die Silbersalze. Um das Chlor darin durch Reagentien zu erkennen, muss man die organische Substanz durch Feuer oder Salpetersäure zersetzen. Wenn man solche Chloride entzündet, brennen sie mit einer am Rande grünen Flamme.

β. Die blosse Entziehung des Wasserstoffs einer organischen Substanz durch Chlor ist ein ziemlich seltener Fall; man hat ihn nur bei den Alkoholen mit dem Radical $C_n\ H_{2n+1}$ und beim Benzin (§ 1564) beobachtet. In der ersten Phase der Wirkung des Chlors auf diese Alkohole verlieren sie H_2, indem sie sich in Aldehyde mit dem Radical $C_n\ H_{2n-1}$ verwandeln; allein dieselben tauschen hierauf durch die nachfolgende Wirkung des Chlors Wasserstoff gegen Chlor ein.

γ. Am häufigsten entzieht das Chlor Wasserstoff und substituirt sich dafür; es entstehen so chlorgepaarte Körper oder Derivate durch Substitution (§ 2485). Eine grosse Anzahl von Säuren, Basen, Aethern, etc. verhalten sich zu Chlor auf dieselbe Weise.

Wir verdanken Laurent die ersten Mittheilungen über die Beziehungen, welche zwischen den Eigenschaften der chlorgepaarten und denen jener Substanzen bestehen, woraus sie sich bilden. Man kannte zwar vor den Arbeiten Laurent's einige vereinzelte Thatsachen bezüglich der Einwirkung des Chlors auf die organischen Substanzen: so wusste man aus den Beobachtungen von Gay-Lussac, dass das Wachs eben so viele Atome Chlor aufnimmt, als es Wasserstoff verliert und aus den Beobachtungen von Wöhler und Liebig, dass Bittermandelöl ein Atom Chlor gegen ein Atom Wasserstoff austauscht; Dumas hatte sogar diese Wechselwirkung zwischen Chlor und Wasserstoffverbindungen bereits dadurch generalisirt, dass er sie das *Gesetz der Substitution* nennt[1]). Allein Laurent's Verdienst besteht darin, durch zahlreiche Experimente die Analogie der Eigenschaften nachgewiesen zu haben, welche zwischen den chlorgepaarten Körpern und den Substanzen besteht, woraus man sie erhält.

Die ersten Arbeiten Laurent's beziehen sich hauptsächlich auf

---

1) Dumas, Traité de Chimie, 1835, Bd. V. S. 99.

das Naphthalin $C_{10}H_8$. Sie haben das Resultat geliefert, dass dasselbe durch allmälige Vertauschung seines Wasserstoffs gegen Chlor oder Brom die Bildung ähnlicher Verbindungen veranlasst; Laurent schliesst daraus, dass Chlor und Brom, obgleich vorragend electronegativ, dieselbe Rolle wie Wasserstoff spielen können, der für den electropositivsten aller Körper der Chemie gehalten wird und dass demnach die Einführung des Chlors oder Broms in die organischen Verbindungen durch Vertretung des Wasserstoffs die moleculäre Zusammensetzung derselben nicht ändere.

Beispiele solcher Substitutionen sind folgende: das Naphthalin bindet Chlor, wenn es unmittelbar damit behandelt wird, ohne Substitution und bildet zwei Verbindungen, die eine ölartig, Naphthalinchlorür, die andere fest, Naphthalinchlorid:

Naphthalinchlorür $C_{10}H_8, Cl_2$
Naphthalinchlorid $C_{10}H_8, 2\ Cl_2$.

Wenn man beide Producte der Destillation unterwirft oder mit einer alkoholischen Kalilösung behandelt, so zersetzen sie sich in gechlortes und zweifach gechlortes Naphthalin und Chlorwasserstoffsäure:

Gechlortes Naphthalin $C_{10}H_7Cl + HCl$
Zweifach gechlortes Naphthalin $C_{10}H_6Cl + 2\ HCl$.

Die gechlorten Naphthaline werden durch Kali nicht angegriffen; allein, wenn man sie mit Chlor behandelt, so absorbiren sie es ohne Substitution, wie das Naphthalin selbst und bilden Chloride von gechlortem und zweifach gechlortem Naphthalin. Diese verhalten sich bei der Destillation und mit alkoholischer Kalilösung wie die Chloride des nicht gechlorten Naphthalin, indem sie sich in neue gechlorte Naphthaline und Chlorwasserstoffsäure zersetzen. Diese neuen gechlorten Naphthaline werden eben so wenig von Kali angegriffen; wenn man sie dagegen mit Chlor behandelt, binden sie dasselbe ohne Substitution und erzeugen damit neue Chloride von gechlortem Naphthalin, welche alkoholische Kalilösung zersetzt, etc.

Verbindet man Naphthalin mit Schwefelsäure, so erhält man eine eigenthümliche Säure:

die Sulfonaphthalinsäure $C_{10}H_8SO_3$,
deren Neutralsalze enthalten $C_{10}H_7SO_3$.

Löst man ebenso gechlortes oder zweifach gechlortes Naphthalin in Schwefelsäure auf, so erhält man die zwei nachstehenden Säuren:

Gechlorte Naphthalinsäure . . $C_{10}H_7ClSO_3$,
deren Neutralsalze enthalten . . $C_{10}H_6MClSO_3$;

Zweifach gechlorte Naphthalinsäure	$C_{10}\ H_6\ Cl_2\ S\ O_3$,
deren Neutralsalze enthalten . .	$C_{10}\ H_5\ M\ Cl_2\ S\ O_3$.

Man sieht demnach, dass die gechlorten Naphthaline sich gerade so verbinden und umwandeln wie das nicht gechlorte Naphthalin, was offenbar zeigt, dass das Naphthalin durch Vertauschung von n H gegen n Cl keine Veränderung in seiner molecularen Zusammensetzung erleidet.

Diese Aehnlichkeit in der Zusammensetzung geht selbst auf die Krystallform der Naphthalinverbindungen über. Es gleichen sich einige davon in so hohem Grade, dass man sie ohne Analyse nicht zu unterscheiden vermöchte. Folgende Reihe ist in dieser Beziehung sehr merkwürdig:

Zweifach gechlortes	Naphthalin	$C_{10}\ H_6\ Cl_2$,
Dreifach gechlortes	,,	$C_{10}\ H_5\ Cl_3$,
Bromzweifach gechlortes	,,	$C_{10}\ H_5\ Br\ Cl_2$,
Vierfach gechlortes	,,	$C_{10}\ H_4\ Cl_4$,
Sechsfach gechlortes	,,	$C_{10}\ H_2\ Cl_6$.

Alle diese Körper krystallisiren in langen sechsseitigen Prismen von 120°, sind weich wie Wachs, lassen sich nach allen Richtungen biegen, ohne zu brechen, und parallel der Axe spalten, sind sehr leicht in Aether löslich und sehr schwer löslich in Alkohol.

Dieselben Beziehungen, welche zwischen dem Naphthalin und seinen gechlorten Derivaten bestehen, wurden von Laurent zwischen Isatin (Oxydationsproduct des Indigo) und den gechlorten oder gebromten Isatinen beobachtet. Das Isatin verbindet sich unmittelbar mit Kali, unter Bildung des Kalisalzes mit Isatinsäure, welche sich vom Isatin durch die Elemente des Wassers unterscheidet; die gechlorten und gebromten Isatine lösen sich auch in Kali unter Bildung von chlorisatinsauren, zweifach chlorisatin-, bromisatinsauren Salzen, etc., welche sich gleichfalls nur durch die Elemente des Wassers vom gechlorten, zweifachgechlorten, gebromten Isatin, etc. unterscheiden.

Isatin	$C_8\ H_5\ NO_2$	Isatinsäure	$C_8\ H_7\ NO_3$
Chlorisatin	$C_8\ H_4\ Cl\ NO_2$	Chlorisatinsäure	$C_8\ H_6\ Cl\ NO_3$
Bichlorisatin	$C_8\ H_3\ Cl_2\ NO_2$	Bichlorisatinsäure	$C_8\ H_5\ Cl_2\ NO_3$
Bromisatin	$C_8\ H_4\ Br\ NO_2$	Bromisatinsäure	$C_8\ H_6\ Br\ NO_3$

Isatinsaures	Kali	$C_8\ H_6\ K\ NO_3$
Chlorisatinsaures	,,	$H_8\ H_5\ Cl\ K\ NO_3$
Bichlorisatinsaures	,,	$H_8\ H_4\ Cl\ K\ NO_3$
Bromisatinsaures	,,	$H_8\ H_5\ Br\ K\ NO_3$.

Unter dem Einfluss reducirender Agentien bindet Isatin und seine gechlorten Derivate Wasserstoff. Man erhält so:

aus Isatin	Isatid	$2\ C_8\ H_5\ NO_2 + H_2$,
aus Chlorisatin	Chlorisatid	$2\ C_8\ H_4\ Cl\ NO_2 + H_2$,
aus Bichlorisatin	Bichlorisatid	$2\ C_8\ H_3\ Cl_2\ NO_2 + H_2$.

Wenn man Isatin mit überschüssigem Kali destillirt, so entsteht eine flüchtige Basis, das Anilin; wenn man ebenso gechlortes, zweifachgechlortes oder gebromtes Isatin behandelt, erhält man andere Basen, Chloranilin, Bichloranilin, Bromanilin, etc.:

aus Isatin	Anilin	$C_6\ H_7\ N$,
aus Chlorisatin	Chloranilin	$C_6\ H_6\ Cl\ N$,
aus Bichlorisatin	Bichloranilin	$C_6\ H_5\ Cl_2\ N$,
aus Bromisatin	Bromanilin	$C_6\ H_6\ Br\ N$.

Alle diese Basen verbinden sich mit derselben Quantität Chlorwasserstoffsäure zur Bildung eines neutralen chlorwasserstoffsauren Salzes.

Man könnte diese Beispiele, an denen die organische Chemie heut zu Tage durch die Arbeiten von Laurent, Malaguti, Regnault, Dumas, Cahours, A. W. Hofmann, Piria und vieler anderer Chemiker Ueberfluss hat, noch vervielfältigen.

Wenn eine Wasserstoffsubstanz mehrere chlor- oder brom-gepaarte Derivate liefert, so bemerkt man in der Regel, dass die Charaktere dieser Substanz in ihren Derivaten um so weniger verändert sind, als sie weniger gechlort oder gebromt sind; das einfach gechlorte oder einfach gebromte ist stets der ursprünglichen Substanz ähnlicher als die Derivate, wo sich die Substitution auf eine grössere Zahl von Wasserstoffatomen erstreckt; es besteht, so zu sagen, eine Reihung in den Eigenschaften der durch Substitution abgeleiteten Körper (vgl. § 2548).

Es lässt sich auf die chlorgepaarten Körper das Gesetz der Basicität anwenden, welchem die nitrogepaarten und schwefelgepaarten Derivate unterworfen sind, unter der Annahme, dass die ersteren durch die Wirkung der unterchlorigen Säure Cl H O entstehen, deren Chlor Cl Cl das Chlorid darstellt (s. § 2484).

In wässriger oder geistiger Auflösung fällen die chlor- oder brom-gepaarten Körper die Silbersalze nicht wie die Chloride und Bromide. Doch entdeckt man darin das Chlor und Brom leicht beim Verbrennen entweder für sich, wenn sie entzündlich sind, oder mittelst eines Dochtes, wenn sie sich schwer entzünden. Die Flamme hat dann einen grünen Rand, verbreitet viel Rauch und saure Dämpfe.

Die grüne Färbung der Flamme ist sehr deutlich bei den schwer verbrennbaren Körpern, wenn man folgendermassen verfährt: Man zündet eine kleine Weingeistlampe an, deren Docht man so weit zu-

rückgestellt hat, dass die Flamme nur sehr schwach ist; hierauf nähert man den Körper oder den mit dem Körper imprägnirten Docht, worin man das Chlor oder Brom sucht, mit einer Pincette der Basis der Flamme; die grüne Färbung zeigt sich nun in dem Augenblick, wo der gechlorte Körper mit der Flamme der Lampe in Berührung kommt.

Man kann bisweilen die ursprünglichen Körper aus ihren gechlorten Derivaten wieder herstellen (s. § 2485 [a], *Chlorgepaarte Säuren*).

δ. Es giebt Körper, welche das gasförmige Chlor bei keiner Temperatur angreift, die aber unter Mitwirkung des Wassers zersetzt werden.

Der blaue Indigo z. B. ist in diesem Falle. Es verbindet sich zuerst Sauerstoff mit der organischen Substanz in Folge von Wasserzersetzung, hierauf geht die Chlorirung wie in den vorhergehenden Fällen von Statten: so wird $C_8\ H_5\ NO$ zuerst $C_8\ H_5\ NO_2$ Isatin, um später Chlorisatin $C_8\ H_4\ Cl\ NO_2$ und Bichlorisatin $C_8\ H_3\ Cl_2\ NO_2$ zu bilden.

Die Bildung von Essigsäureäther durch Chlor und Alkohol (Dumas) ist das Resultat einer solchen Wirkung.

Die Stickstoffsubstanzen, so wie die nicht flüchtigen sauerstoffreichen Verbindungen sind vorzugsweise fähig, Sauerstoff unter dem Einflusse des Chlors in Gegenwart von Wasser zu binden.

§ 2593. *Brom, Jod.* — Das Brom ist bequemer zur Erzeugung von Derivaten durch Substitution als das Chlor. Es bewirkt die Reactionen ganz ebenso genau und scheint selbst noch häufiger krystallisirte Körper zu bilden. Wie das Chlor verbindet es sich mit gewissen Kohlenwasserstoffen unter Erzeugung von Verbindungen, welche von alkoholischer Kalilösung angegriffen werden. Es scheint indessen, dass die Wasserstoffsubstanzen durch die verlängerte Einwirkung des Broms nicht so stark angegriffen werden wie durch Chlor: so kann das ölbildende Gas durch Chlor seinen ganzen Wasserstoff verlieren und sich in Chlorkohlenstoff verwandeln, während das Brom kein entsprechendes Bromid liefert.

Gewisse gebromte Körper, mit denen sich das Brom ohne Substitution verbunden hat und die durch alkoholische Kalilösung angegriffen werden, haben die Eigenschaft, Brom und Bromwasserstoff zu entwickeln, wenn man sie der Destillation unterwirft; unter

denselben Umständen entwickeln die gechlorten Körper zur Chlorwasserstoffsäure (Laurent).

Was das Jod betrifft, so sind seine Verbindungen mit den organischen Substanzen weit weniger beständig als die des Chlors und Broms. Beide letzteren zersetzen in der Regel die gejodeten Verbindungen. Die organischen Basen sind insbesondere merkwürdig durch die Eigenschaft, welche sie besitzen, Jod unmittelbar zu binden (§ 2548). Das Chlorjod kann dazu dienen, die jodgepaarten Derivate darzustellen.

Wenn man eine organische Substanz mit Brom oder Jod und einem ätzenden Alkali zusammenbringt, so geschieht es oft, dass es sich oxydirt und in andere weit einfachere Körper zersetzt: so liefern Zucker, Gummi und die Eiweisssubstanzen Jodoform, die citron- und äpfelsauren Salze Bromoform, das Amygdalin Bittermandelöl, das Salicin Salicylhydrür etc.

Chlorwasserstoffsäure.

§ 2594. Ausser den Pflanzenbasen (positiven Azotiden) haben viele Kohlenwasserstoffe die Eigenschaft, sich unmittelbar mit Chlorwasserstoffsäure zu verbinden und so häufig krystallisirte Verbindungen zu erzeugen, denen man den Namen *künstliche Campher* gegeben hat. Kindt hat zuerst eine solche Verbindung aus Terpentinöl erhalten. Vorzugsweise die natürlichen Kohlenwasserstoffe, die sauerstofffreien flüchtigen Oele liefern diese Campher; übrigens absorbiren die meisten flüchtigen sauerstoffhaltigen oder sauerstofffreien Oele die Chlorwasserstoffsäure mit vieler Begierde.

Die Alkohole gehen eine doppelte Zersetzung mit der Chlorwasserstoffsäure ein und bilden entsprechende Alkoholchloride (die Chlorwasserstoffäther).

Phosphorchloride und -Jodide.

§ 2595. Das *Phosphorsuperchlorid* PCl_5, welches für die Chemiker so werthvoll geworden, seit Cahours[1]) seine Wirkungsweise genau bestimmt, dient zur Umwandlung der organischen Oxyde in die entsprechenden Chloride. Es verwandelt die Alkohole in

1) Cahours, Ann. de chim. et de phys. [3], XXIII, 327. — Gerhardt und Chiozza, Compt. rend. de l'Acad., XXXVI, 1051.

Chlorwasserstoffäther, die Säurehydrate und Anhydride in Säurechloride, die Aldehyde in Aldehydchloride etc.

$$O\left\{\begin{matrix}C_2\,H_5\\H\end{matrix}\right. + Cl_2,\,PCl_3 = \frac{Cl,\,C_2\,H_5}{Cl\,H} + Cl_3,\,PO.$$

Alkohol. — Chlorwasserstoffäther plus Chlorwasserstoffsäure.

$$O\left\{\begin{matrix}C_7\,H_5\,O\\H\end{matrix}\right. + Cl_2,\,PCl_3 = \frac{Cl,\,C_7\,H_5\,O}{Cl\,H} + Cl_3,\,PO.$$

Benzoësäurehydrat. — Benzoïlchlorid plus Chlorwasserstoffsäure.

$$O,\,C_4\,H_4\,O_2 + Cl_2,\,PCl_3 = Cl_2,\,C_4\,H_4\,O_2 + Cl_3,\,PO.$$

Wasserfreie Bernsteinsäure. — Succinylchlorid.

$$O\left\{\begin{matrix}C_7\,H_5\\H\end{matrix}\right. + Cl_2,\,PCl_3 = Cl_2\left\{\begin{matrix}C_7\,H_5\\H\end{matrix}\right. + Cl_3,\,PO.$$

Bittermandelöl. — Chlorbenzol.

Bei allen diesen Processen geht das Superchlorid in den Zustand des Oxychlorids über, indem es Cl_2 gegen sein Aequivalent O austauscht, während das organische Oxyd O gegen Cl_2 austauscht, so dass es das entsprechende Chlorid liefert; bei Alkoholen und Säurehydraten ist letzteres von Chlorwasserstoffsäure, seinem Complement begleitet. Diese Wirkung des Phosphorsuperchlorids ist jener ähnlich, welche es auf den Typus Wasser, auf Oxyde ausübt:

$$O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + Cl_2,\,PCl_3 = \frac{ClH}{ClH} + Cl_3,\,PO.$$

Die organischen Sulfide werden gleichfalls, wie die Oxyde, von Phosphorsuperchlorid[1]) angegriffen, welches sie in Chloride verwandelt, während es selbst in den Zustand des Sulfochlorids übergeht

Cl_3, PS (Sulfophosphorylchlorid).

Die meisten Kohlenwasserstoffe widerstehen der Wirkung des Phosphorsuperchlorids; jedoch werden die Alkoholmetalle mit dem Radical $C_n\,H_{2n+1}$ (§ 2579) dadurch in chlorgepaarte Derivate verwandelt und verwandeln es in Superchlorür.

---

1) Nach den Beobachtungen, welche in meinem Laboratorium gemacht wurden, verhält sich das Phosphorsuperchlorid zum Schwefel wie zu den Sulfiden: ich habe gefunden, dass die Verbindung, deren Existenz von Gladstone angezeigt wurde, nichts als ein Gemenge von Chlorschwefel und Phosphorsulfochlorid ist.

Das *Phosphorsuperchlorür* PCl_3 greift die Alkohole, Säurehydrate und Salze mit Basisradical an und verwandelt sie durch doppelte Zersetzung in Alkohol- oder Säurechloride, indem es selbst in phosphorige Säure oder phosphorigsaures Salz übergeht:

$$3\,O\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right. + Cl_3\,P = O_3\left\{\begin{matrix}P\\H_3\end{matrix}\right. + 3\,Cl,\,C_2H_5$$

Alkohol. — Phosphorige Säure. — Aethylchlorid.

$$3\,O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right. + Cl_3\,P = O_3\left\{\begin{matrix}P\\K_3\end{matrix}\right. + 3\,Cl,\,C_2H_3O$$

Essigsaures Kali. — Phosphorigsaures Kali. — Chloracetyl.

In Folge einer secundären Wirkung des Säurechlorids auf das Salz mit Basisradical kann sich wasserfreie Säure bilden:

$$O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right. + Cl,\,C_2H_3O = O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right. + Cl$$

Essigsaures Kali. — Wasserfreie Essigsäure.

Das *Phosphoroxychlorid* oder Phosphorylchlorid, PCl_3O, verhält sich wie Superchlorür zu den Alkoholen, Säurehydraten und Salzen mit Basisradical, indem es in Phosphorsäure oder phosphorsaures Salz übergeht. Es kann durch eine secundäre Wirkung auch wasserfreie Säuren liefern.

§ 2596. Das *Phosphorjodid*, welches man durch die unmittelbare Einwirkung von Jod auf Phosphor erhält, kann man zur Umwandlung gewisser organischer Oxyde in ihre entsprechenden Jodide benutzen.

Statt des fertig gebildeten Phosphorjodids kann man auch Jod und Phosphor für sich anwenden. Man macht Gebrauch von diesem Process zur Darstellung der Alkoholjodide: man löst Jod in Alkohol und setzt Phosphor in kleinen Portionen zu; die Reaction erfolgt dann wie durch die Wirkung von Jodphosphor.

Schwefel.

§ 2597. Der Schwefel wirkt unmittelbar nur auf die Metalle der gepaarten Basen (§ 2576), indem er sie in Sulfide verwandelt. Er verbindet sich gleichfalls mit Cyankalium, welches er in Schwefelcyankalium (Sulfid von Cyan und Metall) verwandelt.

Man erhält auch geschwefelte Producte durch Destillation der fetten Oele mit Schwefel (§ 1052).

Schwefelwasserstoff und Sulfide.

§ 2598. Schwefelwasserstoff und die alkalischen Sulfide können sich zu den organischen Substanzen auf drei verschiedene Arten verhalten: 1) Sie verbinden sich mit denselben; 2) sie bewirken eine doppelte Zersetzung damit; 3) sie haben eine reducirende Wirkung darauf.

α. Die unmittelbare Verbindung des Schwefelwasserstoffs mit den organischen Substanzen ist ein ziemlich seltener Fall; einige Pflanzenbasen scheinen damit Sulfhydrate zu bilden.

Das Cyanphenyl (Benzonitril) verbindet sich mit Schwefelwasserstoff zu Schwefelbenzamid (Cahours):

$$\underset{\text{Cyanphenyl.}}{C_7 H_5 N} + H_2 S = \underset{\text{Schwefelbenzamid.}}{C_7 H_7 S}$$

β. Der Schwefelwasserstoff wird häufig zur Zersetzung jener Blei- und Silbersalze benutzt, deren Säuren zu löslich sind, um durch Fällung getrennt zu werden.

Gewisse organische Oxyde, Chloride und Bromide bilden gleichfalls eine doppelte Zersetzung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien, so dass sie Sauerstoff, Chlor oder Brom gegen ihr Aequivalent Schwefel vertauschen. So verwandeln sich Aldehyde und Aldehydchloride leicht durch Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat in Schwefelaldehyde; eben so verwandeln sich die Chloralkohole durch Schwefelkalium in Schwefelalkohole (Einfachschwefelkalium giebt so Schwefelwasserstoffäther, Kaliumsulfhydrat die Mercaptane).

γ. In vielen Fällen verhalten sich Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien wie Reductionsmittel ähnlich der schwefligen Säure.

So wird das Alloxan davon in Alloxantin umgewandelt, Chinon in Hydrochinon, Indigblau in Indigweiss:

$$\underset{\text{Indigblau.}}{2\, C_8 H_5 NO} + H_2 S = \underset{\text{Indigweiss.}}{(C_8 H_5 NO)_2 H_2} + S.$$

Bei allen diesen Reductionen beobachtet man eine Ablagerung von Schwefel.

Die nitrogepaarten Derivate sind vorzugsweise bemerkenswerth durch die Leichtigkeit, womit sie durch Schwefelwasserstoff und

Ammoniumsulfhydrat desoxydirt werden (Zinin); Nitrobenzin, Binitrobenzin, Nitrobenzoësäure etc. verhalten sich auf diese Weise:

$$C_6 H_5 (NO_2) + 3 H_2 S = C_6 H_5 (NH_2) + 2 H_2 O + 3 S.$$

Jedes NO_2, welches bei dieser Reaction reducirt wird, findet sich durch NH_2 ersetzt. Die nitrogepaarten Kohlenwasserstoffe liefern so flüchtige Alkalien.

§ 2599. Kekule wendet mit Vortheil den *Schwefelphosphor* zur Darstellung organischer Sulfide an (§ 2510). Die Säuresulfide und Alkoholsulfide lassen sich vorzugsweise durch die Einwirkung von Phosphorsulfid auf die Säuren und Alkohole erhalten.

Schweflige Säure.

§ 2600. Mit Kali oder Natron in Verbindung vereinigt sich die schweflige Säure unmittelbar mit gewissen organischen Substanzen; in freiem Zustand verhält sie sich bisweilen wie ein Reductionsmittel.

α. Die meisten Aldehyde (§ 2472) bilden mit den schwefligsauren Alkalien krystallisirbare, in Alkohol schwer lösliche Verbindungen, welche sich durch die Einwirkung schwacher Säuren und Basen leicht zersetzen. Diese Verbindungen können dazu dienen, die Aldehyde aus Gemengen mit andern Flüssigkeiten zu isoliren (Bertagnini).

Das Isatin und seine gechlorten und gebromten Derivate verbinden sich gleichfalls mit den zweifachschwefligsauren Alkalien (Laurent).

β. Wenn man schweflige Säure in eine Auflösung von Alloxan oder Chinon leitet, so verwandelt sie sich in Schwefelsäure unter Wasserzersetzung und der Wasserstoff verbindet sich mit der organischen Substanz zu Alloxantin oder Hydrochinon.

Eine ähnliche Reaction findet statt beim Zusammentreffen von schwefliger Säure mit gewissen vegetabilischen Farbstoffen, z. B. denen der Kirschen und anderer Früchte; diese Substanzen entfärben sich dann, indem sie sich mit dem Wasserstoff des Wassers verbinden.

γ. Die nitrogepaarten Derivate der Kohlenwasserstoffe werden durch schwefligsaures Ammoniak angegriffen und liefern das Ammoniaksalz der Amidsäure (oder einer ihr isomeren Säure), welche man durch Schwefelsäure aus der Basis erhalten würde, die durch Reduc-

tion dieser nitrogepaarten Derivate durch Ammoniumsulfhydrat entsteht.

So liefert nach Piria das Nitronaphthalin $C_{10}\ H_7\ (NO_2)$ mit schwefligsaurem Ammoniak zwei isomere Säuren, welche $C_{10}\ H_9\ NSO_3$ d. h. die Elemente des Naphthylamin $C_{10}\ H_9\ N$ und der wasserfreien Schwefelsäure, oder:

$$O \left\{ \begin{matrix} N\ (SO_2)\ (C_{10}\ H_7)\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

Das Nitrotoluen $C_7\ H_7\ (NO_2)$ liefert ebenso die Säure $C_7\ H_9\ NSO_3$ oder:

$$O \left\{ \begin{matrix} N\ (SO_2)\ (C_7\ H_7)\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

Ein nitrogepaarter Kohlenwasserstoff $C_y\ H_z\ (NO_2)$ liefert daher mit schwefligsaurem Ammoniak die Säure $C_y\ H_z + 2\ NSO_3$.

Schwefelsäure.

§ 2601. Man macht in der organischen Chemie Anwendung vom verdünnten oder concentrirten Schwefelsäurehydrat und von der wasserfreien Schwefelsäure.

Diese Substanzen können folgende Umwandlungen bewirken: 1) sie verbinden sich unmittelbar mit den organischen Substanzen; 2) sie gehen eine doppelte Zersetzung mit denselben ein; 3) sie entziehen ihnen die Elemente des Wassers oder oxydiren sie; 4) sie verändern ihre moleculäre Zusammensetzung und verwandeln sie in isomere Verbindungen.

α. Das Schwefelsäurehydrat verbindet sich unmittelbar mit den organischen Basen (positiven Azotiden) und liefert damit den schwefelsauren Ammoniaksalzen analoge Sulphate.

β. Die anorganischen und die gepaarten Basen (§ 2466) gehen mit Schwefelsäurehydrat eine doppelte Zersetzung ein unter Bildung von Sulphaten. Die Alkohole verhalten sich ebenso unter Bildung von Schwefelsäureäthern (Aethersäuren).

Auf viele andere organische Substanzen wirkt wasserhaltige und wasserfreie Schwefelsäure so ein, dass sie schwefelgepaarte Derivate daraus bildet; dieses thut sie besonders bei gewissen Kohlenwasserstoffen, namentlich den Alkoholhydrüren mit dem Radical $C_n\ H_{2n-7}$ (Benzin, Toluen, Cumen) sowie bei einer grossen Anzahl organischer Säuren (Benzoë-, Essig-, Zimmt-, Bernsteinsäure). Bei den orga-

Ammoniumsulfhydrat desoxydirt wer... eier Schwe-
trobenzin, Nitrobenzoësäure etc. ... ähig; ebenso
$C_6 H_5 (NO_2) + 3 H_2 S =$ ... ser sehr unbe-
Jedes NO_2, welches ... rkung der con-
sich durch NH_2 ersetzt. ... mehl etc.
fern so flüchtige Alkali ... durch die Einwir-
§ 2599. Keku ... eines *oder mehrerer*
zur Darstellung ... es Säuren (§ 2488), mag die
und Alkoholsulf... ... eine Säure, ein Alkali, *ein Kohlen-*
von Phosphor ... ein anderer neutraler Körper gewesen sein,
... en Derivate sind nur neutral (*Sulfobenzid, Sulfo-*
... wenn zwei Atome einer organischen, nicht sauren Sub-
... eines Kohlenwasserstoffs oder einer *Basis*) eine doppelte
die ... zung mit Schwefelsäure eingehen. So sind folgende Producte
ze... er:

...wefelnaphthalinsäure . .	$C_{10} H_8 SO_3$	$= C_{10} H_8$ Naphthalin.	$+ SH_2 O_4 - H_2O$
Zweifachschwefelnaphthalinsäure	$C_{10} H_8 S_2 O_6$	$= C_{10} H_8$ Naphthalin.	$+ 2SH_2 O_4 - 2H_2O$
Schwefelbenzidinsäure . . .	$C_6 H_6 SO_3$	$= C_6 H_6$ Benzin.	$+ SH_2 O_4 - H_2O$
Schwefelessigsäure	$C_2 H_4 SO_5$	$= C_2 H_4 O_2$ Essigsäure.	$+ SH_2 O_4 - H_2O$
Schwefelbernsteinsäure . . .	$C_4 H_6 SO_7$	$= C_4 H_6 O_4$ Bernsteinsäure.	$+ SH_2 O_4 - H_2O$
Schwefelmannitinsäure . . .	$C_6 H_{14} S_3 O_{15}$	$= C_6 H_{14} O_6$ Mannit.	$+ 3SH_2O_4 - 3H_2O$
Schwefelanilinsäure	$C_6 H_7 NS O_3$	$= C_6 H_7 N$ Anilin.	$+ SH_2 O_4 - H_2O$

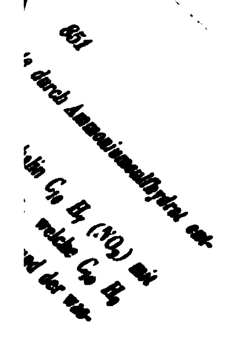
Folgende Producte sind neutral:

Sulfobenzid . . $C_{12} H_{10} SO_2 = 2 C_6 H_6 + NH_2 O_4 - 2 H_2O$.
Sulfonaphthalid . $C_{20} H_{14} SO_2 = 2 C_{10} H_8 + SH_2 O_4 - 2 H_2O$.

Man sieht, dass alle diese schwefelgepaarten Producte die Elemente einer organischen Substanz und der Schwefelsäure minus der Elemente des Wassers enthalten. Die Zahl der Wasseratome, welche sie weniger enthalten, lässt sich auf allgemeine Weise ausdrücken durch

$$n - 1,$$

wenn n die Summe der Atome ist, die in Wirkung getreten sind. Wenn man die Basicität der schwefelgepaarten Producte betrach-



auf ein sehr einfaches Gesetz, welches sich auf
·liren lässt[2]) : *Die Basicität B eines schwe-*
leich der Summe der Basicitäten der
der Schwefelsäure b', abgezogen
in den Process eingegangenen

— (n — 1).

..nwefelbernsteinsäure : b = 2, b' = 2,
Das Sulfobenzid liefert : b = 0, b' = 2,
= 0.

..esetz findet gleichfalls Anwendung auf die nitrogepaar-
..orgepaarten etc. Derivate.

Wir haben bereits anderwärts die Eigenschaften der schwefel-
epaarten Säuren dargestellt (§ 2488).

Bei der Bildung dieser Säuren scheiden sich, wie angegeben,
e Elemente des Wassers aus. Doch giebt es einige Fälle, wo die
inwirkung der Schwefelsäure eine Entwicklung von Kohlenoxyd zur
lge hat: so löst sich die wasserfreie Camphersäure in der Wärme
concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung dieses Gases (Wal-
·); Ameisensäure und ameisensaure Salze verhalten sich auf die-
lbe Weise; die Oxalsäure und oxalsauren Salze entwickeln gleiche
lume Kohlenoxyd und Kohlensäure; Weinsäure, Citronsäure, Milch-
ire etc. liefern gleichfalls dieselben Producte. Allein diese Pro-
se gehören mehr zur Kategorie der Oxydation.

γ. Die Energie, womit sich die Schwefelsäure mit Wasser ver-
det, hat oft die Deshydratation der Substanzen zur Folge, welche
i damit in Berührung bringt. So verwandeln sich die Alkohole
dem Radical $C_n H_{2n+1}$ gewöhnlich in Kohlenwasserstoffe, wenn

1) Da die Basicität der Kohlenwasserstoffe, der indifferenten Körper und Basen
ist, so ist b gleich 0 bei diesen Körpern. Für ein Atom Schwefelsäure ist b'
= 2; für zwei Atome ist b' = 4; für drei Atome = 6.

2) Gerhardt, Compt. rend. des trav. de chimie, 1845. S. 161. — Strecker,
der Chem. u. Pharm. LXVIII, 15. — Man vgl. auch über diesen Artikel meine
ıchtungen, Compt. rend. des trav. de chim., 1849. S. 76. — Piria, Ann. der
. u. Pharm., XCVI, 381.
Bei Anführung desselben Gesetzes § 2478 hat man den besondern Fall ange-
ıen, wo *n* gleich 2 ist, d. h. wo die Wirkung zwischen einem Atom der orga-
n Substanz (Benzoësäure) und einem Atom Schwefelsäure erfolgt; daher
b + b' — (2 — 1), oder = b + b' — 1.

nischen Säuren ist gewöhnlich die Anwendung von wasserfreier Schwefelsäure zur Bildung von schwefelgepaarten Derivaten nöthig; ebenso bei den organischen Basen (Azotiden). Aehnliche, aber sehr unbeständige Producte erhält man auch durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Mannit, Glucose, Stärkmehl etc.

Die schwefelgepaarten Derivate, welche man durch die Einwirkung eines Moleculs organischer Substanz und eines oder mehrerer Molecüle Schwefelsäure erhält, sind stets Säuren (§ 2188), mag die angewendete organische Substanz eine Säure, ein Alkali, ein Kohlenwasserstoff oder irgend ein anderer neutraler Körper gewesen sein. die schwefelgepaarten Derivate sind nur neutral (Sulfobenzid, Sulfonaphthalid), wenn zwei Atome einer organischen, nicht sauren Substanz (z. B. eines Kohlenwasserstoffs oder einer Basis) eine doppelte Zersetzung mit Schwefelsäure eingehen. So sind folgende Producte sauer:

Schwefelnaphthalinsäure . .	$C_{10} H_8 SO_3$	$= C_{10} H_8 + SH_2 O_4 - H_2 O$ Naphthalin.
Zweifachschwefelnaphthalinsäure	$C_{10} H_8 S_2 O_6$	$= C_{10} H_8 + 2SH_2 O_4 - 2H_2 O$ Naphthalin.
Schwefelbenzidinsäure . . .	$C_6 H_6 SO_3$	$= C_6 H_6 + SH_2 O_4 - H_2 O$ Benzin.
Schwefelessigsäure	$C_2 H_4 SO_5$	$= C_2 H_4 O_2 + SH_2 O_4 - H_2 O$ Essigsäure.
Schwefelbernsteinsäure . . .	$C_4 H_6 SO_7$	$= C_4 H_6 O_4 + SH_2 O_4 - H_2 O$ Bernsteinsäure.
Schwefelmannitinsäure . . .	$C_6 H_{14} S_3 O_{15}$	$= C_6 H_{14} O_6 + 3 S H_2 O_4 - 3H_2 O$ Mannit.
Schwefelanilinsäure	$C_6 H_7 NS O_3$	$= C_6 H_7 N + SH_2 O_4 - H_2 O$ Anilin.

Folgende Producte sind neutral:

Sulfobenzid . .	$C_{12} H_{10} SO_2 = 2 C_6 H_6 + SH_2 O_4 - 2 H_2 O.$
Sulfonaphthalid .	$C_{20} H_{14} SO_2 = 2 C_{10} H_8 + SH_2 O_4 - 2 H_2 O.$

Man sieht, dass alle diese schwefelgepaarten Producte die Elemente einer organischen Substanz und der Schwefelsäure minus der Elemente des Wassers enthalten. Die Zahl der Wasseratome, welche sie weniger enthalten, lässt sich auf allgemeine Weise ausdrücken durch

$$n - 1,$$

wenn n die Summe der Atome ist, die in Wirkung getreten sind. Wenn man die Basicität der schwefelgepaarten Producte betrach-

tet[1]), so kommt man auf ein sehr einfaches Gesetz, welches sich auf nachstehende Weise formuliren lässt[2]): *Die Basicität B eines schwefelgepaarten Productes ist gleich der Summe der Basicitäten der organischen Substanz b und der Schwefelsäure b', abgezogen von der Summe n minus eins der in den Process eingegangenen Atome:*

$$B = b + b' - (n - 1).$$

Man hat z. B. für die Schwefelbernsteinsäure: $b = 2$, $b' = 2$, $n = 2$, also $B = 3$. Das Sulfobenzid liefert: $b = 0$, $b' = 2$, $n = 3$, daher $B = 0$.

Dieses Gesetz findet gleichfalls Anwendung auf die nitrogepaarten, chlorgepaarten etc. Derivate.

Wir haben bereits anderwärts die Eigenschaften der schwefelgepaarten Säuren dargestellt (§ 2488).

Bei der Bildung dieser Säuren scheiden sich, wie angegeben, die Elemente des Wassers aus. Doch giebt es einige Fälle, wo die Einwirkung der Schwefelsäure eine Entwicklung von Kohlenoxyd zur Folge hat: so löst sich die wasserfreie Camphersäure in der Wärme in concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung dieses Gases (Walter); Ameisensäure und ameisensaure Salze verhalten sich auf dieselbe Weise; die Oxalsäure und oxalsauren Salze entwickeln gleiche Volume Kohlenoxyd und Kohlensäure; Weinsäure, Citronsäure, Milchsäure etc. liefern gleichfalls dieselben Producte. Allein diese Processe gehören mehr zur Kategorie der Oxydation.

γ. Die Energie, womit sich die Schwefelsäure mit Wasser verbindet, hat oft die Deshydratation der Substanzen zur Folge, welche man damit in Berührung bringt. So verwandeln sich die Alkohole mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$ gewöhnlich in Kohlenwasserstoffe, wenn

---

1) Da die Basicität der Kohlenwasserstoffe, der indifferenten Körper und Basen Null ist, so ist b gleich 0 bei diesen Körpern. Für ein Atom Schwefelsäure ist b' gleich 2; für zwei Atome ist $b' = 4$; für drei Atome $= 6$.

2) Gerhardt, Compt. rend. des trav. de chimie, 1845. S. 161. — Strecker, Ann. der Chem. u. Pharm. LXVIII, 15. — Man vgl. auch über diesen Artikel meine Beobachtungen, Compt. rend. des trav. de chim., 1849. S. 76. — Piria, Ann. der Chem. u. Pharm., XCVI, 381.

Bei Anführung desselben Gesetzes § 2478 hat man den besondern Fall angenommen, wo n gleich 2 ist, d. h. wo die Wirkung zwischen einem Atom der organischen Substanz (Benzoësäure) und einem Atom Schwefelsäure erfolgt; daher $B = b + b' - (2 - 1)$, oder $= b + b' - 1$.

man sie mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt; allein diese Einwirkung ist gewöhnlich nicht so einfach, von einer Ablagerung von Kohle und von Entwicklung von schwefliger und Kohlensäure begleitet, welche von einer stärkeren Oxydation der organischen Substanz auf Kosten der Schwefelsäure herrühren.

Es ist auch vortheilhafter, die organischen Substanzen durch wasserfreie Phosphorsäure oder durch Chlorzink zu entwässern.

Die meisten organischen, ohne Zersetzung nicht flüchtigen Substanzen verkohlen sich, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt.

δ. Mehrere organische Substanzen verwandeln sich in Berührung mit derselben in isomere Verbindungen. So verwandeln sich Terpentinöl und andere Kohlenwasserstoffe, ohne die Zusammensetzung zu verändern, in Oele, welche von den ursprünglichen durch einige physische Eigenschaften, wie Geruch, Dichtigkeit, Siedepunkt, Rotationsvermögen, abweichen.

Ebenso lösen sich die flüchtigen Oele von Anis und Estragon in concentrirter Schwefelsäure auf und wenn man sie durch Zusatz von Wasser wieder davon trennt, so erhält man einen festen Körper (Anisoïn), welcher dieselbe Zusammensetzung hat wie diese Oele.

Zucker und Stärkmehl verwandeln sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glucose.

Wahrscheinlich bewirkt die Schwefelsäure diese Umwandlungen, indem sie zuerst schwefelgepaarte Derivate bildet, welche sich in Berührung mit Wasser weiter zersetzen unter Regenerirung von Schwefelsäure und mehr oder weniger veränderter organischer Substanz.

§ 2602. Die gepaarten Derivate, welche man durch Schwefelsäure erhält, und gewisse organische Substanzen sind andern Verbindungen parallel, worin das Radical SO_2 durch das Radical CO vertreten ist. In beiden Reihen findet man auf frappante Weise dieselben Glieder mit denselben Eigenschaften und denselben chemischen Functionen.

Folgende Tafel enthält zwei solche parallele Reihen [1]:

Reihe mit dem Radical Carbonyl.		*Reihe mit dem Radical Sulfuryl.*	
CO, . . .	Kohlenoxyd . . .	SO_2, ...	Schweflige Säure.
O, CO, . . .	Wasserfreie Kohlensäure.	O, SO_2, . . .	Wasserfreie Schwefelsäure.

1) Chancel u. Gerhardt, Compt. rend. de l'Acad., XXXV, 690

Reihe mit dem Radical Carbonyl.		*Reihe mit dem Radical Sulfuryl.*	
$Cl_2, CO,$	Kohlenstoffoxychlorid	Cl_2, SO_2	Chlorschwefelsäure.
$Cl, C_6H_5(CO),$	Benzoïlchlorid	$Cl, C_6H_5(SO_2),$	Sulfophenylchlorid.
$H, C_6H_5(CO),$	Benzoïlhydrür	$H, C_6H_5(SO_2),$	Unbekannter Körper.
$H_2(C_6H_4)_2(CO),$	Benzophenon	$H_2(C_6H_4)_2(SO_2),$	Sulfobenzid.
$N\left\{\begin{matrix} C_6H_5(CO) \\ H_2 \end{matrix}\right.$	Benzamid	$N\left\{\begin{matrix} C_6H_5(SO_2) \\ H_2 \end{matrix}\right.$	Sulfophenylamid.
$O\left\{\begin{matrix} C_6H_5(CO) \\ H \end{matrix}\right.$	Benzoësäure	$O\left\{\begin{matrix} C_6H_5(SO_2) \\ H \end{matrix}\right.$	Sulfobenzidinsäure.
$O\left\{\begin{matrix} C_6H_5O(CO) \\ H \end{matrix}\right.$	Salicylsäure	$O\left\{\begin{matrix} C_6H_5O(SO_2) \\ H \end{matrix}\right.$	Sulfophenylsäure.
$O\left\{\begin{matrix} NH(C_6H_5)(CO) \\ H \end{matrix}\right.$	Anthranilsäure	$O\left\{\begin{matrix} NH(C_6H_5)(SO_2) \\ H \end{matrix}\right.$	Sulfanilsäure.
$O\left\{\begin{matrix} C_6H_4(CO)(CO) \\ H_2 \end{matrix}\right.$	Phthalsäure	$O\left\{\begin{matrix} C_6H_4(CO)(SO_2) \\ H_2 \end{matrix}\right.$	Sulfobenzoësäure.

Es wird unter den organischen Verbindungen nicht leicht ein Zusammentreffen von Analogien zu finden sein, welches sich bestimmter ausspricht als in den Verbindungen, welche in der vorstehenden Tafel zusammengestellt sind. Dieselben Glieder zeigen sich auf beiden Seiten und die entsprechenden Glieder gleichen sich oft bis auf ihre physischen Eigenschaften in so hohem Grade, dass gewisse chlorgepaarte Körper den Wasserstoffsubstanzen gleichen, aus denen sie entstanden sind. Wenn die Kohlensäure, statt gasförmig zu sein, fest oder flüssig und so stark wie die Schwefelsäure wäre, so ist kein Zweifel, dass man unmittelbar aus ihr und dem Benzin oder Phenylhydrat die Benzoë- oder Salicylsäure eben so gut darstellen könnte, als wir heut zu Tage die Sulfobenzidin- oder Sulfophenylsäure mittelst Schwefelsäure erhalten.

Uebrigens lassen sich die Verbindungen der Kohlensäurereihe bisweilen in Verbindungen der Schwefelsäurereihe umwandeln. Löst man das Benzophenon in der Wärme in rauchender Schwefelsäure, so wird sich reine Kohlensäure entwickeln, zugleich ist Sulfobenzidinsäure in Auflösung (das Sulfobenzid, das dem Benzophenon entsprechende Glied verwandelt sich durch die blosse Auflösung in Schwefelsäure, in Sulfobenzidinsäure).

Die erwähnten Analogien finden sich mit denselben Eigenschaften wieder in den Verbindungen, welche von den Alkoholen und entsprechenden Säuren abstammen: ebenso stellt z. B. die Benzoësäure Phenylameisensäure dar, welcher in der Reihe des Sulfuryl die Sulfobenzidin- oder phenylschweflige Säure entspricht, ebenso stellt die Essigsäure Methylameisensäure dar, welcher die methylschweflige

Säure (das Oxydationsproduct der Methyl-Schwefelwasserstoffsäure) entspricht, etc.

Ammoniak.

§ 2603. Das Ammoniak erleidet, ausserdem dass es sich mit den Säuren zu im Allgemeinen im Wasser leicht löslichen Salzen verbindet, mit den Aldehyden, Anhydriden, Chloriden, Bromiden und Jodiden der Alkohole, den Chloriden, Bromiden und Jodiden der Aldehyde, den Chloriden, Bromiden und Jodiden der Säuren und den zusammengesetzten Aethern eine doppelte Zersetzung. Bei allen diesen Processen entstehen organische Azotide (vgl. S. 765).

Gewisse Pflanzen enthalten farblose Bestandtheile, welche durch gleichzeitige Einwirkung von Sauerstoff und Ammoniak sich in stickstoffhaltige Farbstoffe verwandeln: so verwandelt sich das Orcin in Orceïn (§ 2036), das Phlorizin in Phlorizeïn (§ 2331), das Hämatin in hämatinsaures Ammoniak (§ 2308).

Salpetersäure.

§ 2604. Wenig organische Substanzen widerstehen der energischen Einwirkung der Salpetersäure; es giebt jedoch einige Säuren (Fumarsäure, Bernsteinsäure, Korksäure, Pyroschleimsäure, Camphersäure), welche man mit der concentrirtesten Salpetersäure kochen kann, ohne davon angegriffen zu werden; gewisse feste Kohlenwasserstoffe (Paraffin, Hatchetin) von sehr hohem Atomgewicht scheinen sich gleichfalls ihrer Wirkung zu entziehen.

Die concentrirte Salpetersäure bewirkt zuweilen beim Erhitzen mit ölartigen Substanzen, dass eine stürmische Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen entsteht, welche das Gemenge aus dem Gefässe schleudern; oder die durch die Einwirkung entwickelte Hitze kann selbst die Entzündung der Masse zur Folge haben. Dieser Fall tritt z. B. auf, wenn man ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure in Terpentinöl oder in andere fette oder ätherische Oele giesst.

Die durch Salpetersäure bewirkten Umwandlungen wechseln ausserordentlich je nach der Natur und Zusammensetzung der davon angegriffenen Körper; sie lassen sich jedoch auf fünf Hauptwirkungen reduciren: 1) Die organische Substanz verbindet sich unmittelbar mit der Salpetersäure; 2) sie zersetzt sich und bindet einfach

Sauerstoff; 3) sie verliert Wasserstoff, welcher mit dem Sauerstoff der Salpetersäure Wasser bildet; 4) sie verliert Wasserstoff, dem sich der Rückstand von den Elementen der Salpetersäure substituirt; 5) sie verliert Kohlenstoff als Kohlensäure und erleidet eine tiefere Zersetzung. Zu bemerken ist, dass diese verschiedenen Fälle bei einer Substanz oft nacheinander, je nach den Umständen, der Dauer des Kochens, der Concentration der Säure etc. auftreten.

α. Die Basen verbinden sich mit der Salpetersäure zu neutralen, seltner zu sauren Salzen.

Die Salpetersäure verbindet sich auch unmittelbar mit mehreren, nicht stickstoffhaltigen ätherischen Oelen, z. B. mit Zimmtöl (zimmtsaurem Aldehyd), womit sie ein krystallisirtes Product bildet, welches das Wasser von neuem in Säure und Oel zersetzt. Der Laurineencampher, das Helenin und mehrere andere feste Oele lösen sich unverändert in concentrirter Salpetersäure auf und liefern eine ölartige Masse, welche das Wasser zerstört, wie die Verbindung des Zimmtöls.

β. Die blosse und einfache Oxydation durch die Einwirkung der Salpetersäure sieht man namentlich bei den Aldehyden, welche sich damit in die entsprechenden Säuren verwandeln.

Seltener kommt sie bei andern Körpern vor. Der Laurineencampher $C_{10} H_{16} O$ liefert durch längeres Kochen mit Salpetersäure Camphersäure, $C_{10} H_{16} O_4$; Indigblau $C_8 H_5 NO$ wird durch verdünnte Salpetersäure in Isatin $C_8 H_5 NO_2$ verwandelt; das Cacodyl $C_4 H_{12} As_2$ oxydirt sich auf ähnliche Weise; Stilben $C_{14} H_{12}$ zersetzt sich und liefert dabei Bittermandelöl, etc.

Die Mercaptane binden bei Einwirkung der Salpetersäure O_3 und bilden damit eigenthümliche einbasige Säuren. So:

$CH_4 S$ liefert methylschweflige Säure $CH_4 SO_4$,

$C_2 H_6 S$ - äthylschweflige Säure $C_2 H_6 SO_4$.

γ. Wenn sich die Salpetersäure darauf beschränkt, den Wasserstoff einer organischen Substanz zu oxydiren, um Wasser zu bilden, so erstreckt sich diese Verbrennung in der Regel nicht weiter als auf zwei Atome.

Diese Art der Einwirkung beobachtet man vorzugsweise bei den Alkoholen, sowie bei andern ähnlichen flüchtigen Substanzen (Borneocampher, Benzoïn); die Alkohole verwandeln sich in ihre Aldehyde.

Der Deshydrogenation der organischen Substanzen folgt gewöhnlich eine Oxydation: so liefern die Alkohole, nachdem sie sich in Aldehyde verwandelt, ihre entsprechenden Säuren.

Eine blosse und einfache Deshydrogenation tritt auch ein, wenn man verdünnte Salpetersäure auf gewisse fixe, sauerstoffreiche Substanzen wirken lässt (Salicin $C_{13}H_{18}O_7$ verwandelt sich in Helicin $C_{13}H_{16}O_7$).

Folgende Beispiele sind dadurch merkwürdig, dass man die ursprüngliche Substanz regeneriren kann, wenn man schweflige Säure, Schwefelwasserstoff oder andere reducirende Substanzen auf das deshydrogenisirte Product wirken lässt:

Hydrochinon, farbloses	$C_6H_4O_2, H_2$	liefert mit Salpeters.	$C_6H_4O_2$ Chinon
Hydrochinon, grünes	$(C_6H_4O_2)_2H_2$	„ „ „	$C_6H_4O_2$ Chinon
Alloxantin . .	$(C_4H_4N_2O_5)_2H_2$	„ „ „	$C_4H_4N_2O_5$ Alloxan
Indigblau . . .	$(C_8H_5NO)_2H_2$	„ „ „	C_8H_5NO Indigblau

(Die chlorgepaarten Derivate der zwei Hydrochinone verhalten sich wie letztere selbst.)

δ. Es giebt kein Beispiel von blosser und einfacher Verbrennung des Wasserstoffs der Säuren oder Kohlenwasserstoffe durch Salpetersäure wie in den eben angeführten Fällen; allein im entgegengesetzten Falle kommt es nicht selten vor, dass die Salpetersäure eine doppelte Zersetzung mit diesen Verbindungen bewirkt unter Bildung von Wasser und *nitrogepaarten Derivaten* (§ 2487). Für jedes Atom Wasserstoff, welches der organischen Substanz so entzogen worden ist, nimmt dieselbe $NO_2 = X$ Nitryl auf. Die nitrogepaarten Derivate, wie die schwefelgepaarten Derivate (§ 2601) enthalten stets die Elemente der organischen Substanz und der Schwefelsäure, minus der Elemente des Wassers; die Zahl der Wasseratome, welche sie weniger enthalten, lässt sich darstellen durch

$$n - 1,$$

wenn n die Summe der in Wirkung getretenen Atome ist, wie folgende Beispiele zeigen:

Nitrobenzid . .	$C_6H_5(NO_2)$	$= C_6H_6$	$+ NHO_3 - H_2O.$
Binitrobenzin . .	$C_6H_4(NO_2)_2$	$= C_6H_6$	$+ 2NHO_3 - H_2O.$
Benzoësäure . .	$C_7H_5(NO_2)O_2$	$= C_7H_6O_2$	$+ NHO_3 - H_2O.$
Binitrobenzoësäure	$C_7H_4(NO_2)_2O_2$	$= C_7H_6O_2$	$+ 2NHO_3 - 2H_2O.$
Nitrophthalsäure .	$C_8H_5(NO_2)O_4$	$= C_8H_6O_4$	$+ NHO_3 - 1H_2O.$
Nitromannit . .	$C_6H_8(NO_2)_6O_6$	$= C_6H_{14}O_6$	$+ 6NHO_3 - 6H_2O.$

Was die Basicität der nitrogepaarten Derivate angeht, lässt sie

sich, wie die der schwefelgepaarten Derivate (§ 2601) durch folgende Formel ausdrücken:

$$B - b + b' - (n - 1).$$

Die nitrogepaarten Derivate sind gewöhnlich mehr oder weniger gelb gefärbt; sie explodiren bei höherer Temperatur; da sie ohne Zersetzung flüchtig sind, kann man sie stets verpuffen, wenn man ihren Dampf durch eine dunkel rothglühende Röhre leitet.

Die meisten flüchtigen Säuren (Benzoë-, Salicyl-, Zimmt-, Anissäure) liefern mit Salpetersäure ähnliche nitrogepaarte Derivate. Ebenso ist es mit den Alkoholen, Aldehyden und gewissen andern sauerstoffhaltigen flüchtigen Oelen, welche auf der Grenze zwischen indifferenten Körpern und Säuren stehen. Die Kohlenwasserstoffe (Benzin, Toluen, Naphthalin, Anthracen), welche bei der trocknen Destillation organischer Substanzen entstehen, liefern leicht solche nitrirte Producte. Die meisten natürlichen Oele liefern nitrirte Harze, deren Zusammensetzung verschieden ist nach der Concentration der Salpetersäure.

Die Zahl der Wasserstoffatome, welche man so durch NO_2 ersetzen kann, übersteigt gewöhnlich 2 oder 3 nicht; wenn man die organischen Substanzen weiter zu nitriren versucht, so widerstehen sie, oder unterliegen einer Oxydation, welche ihnen Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure entzieht. (Doch liefert der Mannit ein sechsfachnitrirtes Derivat.)

Die nitrogepaarten Derivate werden von Reductionsmitteln, wie Ammoniumsulfhydrat (Zinin) oder essigsaurem Eisen (Bechamp) angegriffen: NO_2 wird durch NH_2 ersetzt. Die nitrogepaarten Säuren liefern auf diese Weise andere Säuren; die nitrogepaarten Kohlenwasserstoffe erzeugen Basen (Nitrobenzin z. B. liefert Anilin). Alkoholische Kalilösung verwandelt viele nitrogepaarte Derivate (Nitrobenzin, Nitronaphthalin) in braune oder schwarze Substanzen.

Was die zur Erzeugung nitrogepaarter Derivate erforderliche Concentration der Salpetersäure betrifft, so hat man gefunden, dass die rauchende Säure im Allgemeinen die raschesten Wirkungen hervorbringt. Ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure wirkt noch lebhafter: bald erzeugt dieses Gemenge augenblicklich die Derivate, welche man mittelst blosser Salpetersäure nur durch langes Kochen erhält, bald erzeugt es Derivate, welche noch mehr Nitryl enthalten. So liefert die Benzoësäure mit rauchender

Salpetersäure Binitrobenzoësäure; das Cumen mittelst rauchender Salpetersäure Nitrocumen und mit dem schwefel-salpetersauren Gemenge Binitrocumen. Wir verdanken insbesondere Cahours[1]) genaue Versuche über diese Art Processe.

s. Oft oxydirt die Salpetersäure gleichzeitig Kohlenstoff und Wasserstoff und verwandelt so mehrfach zusammengesetzte Substanzen in andere einfachere, oft von ersteren weit entfernte. Die Zersetzung geht um so tiefer, je heisser, concentrirter und je stärker mit salpetriger Säure die Salpetersäure gesättigt ist. Nach den Beobachtungen von Millon kann man in diesen Fällen die Wirkung dieser salpetrigen Säure vernichten, wenn man der Salpetersäure, welche sie enthält, eine kleine Menge Harnstoff zusetzt, so dass man die salpetrige Säure in Stickstoffgas umwandelt: so erhält man z. B. aus Alkohol und gewöhnlicher Salpetersäure nie etwas anderes als salpetrigsaures Aethyl, während dasselbe Gemenge salpetersaures Aethyl liefert, wenn man zuvor eine kleine Menge Harnstoff zugesetzt hat. Emil Kopp hat gefunden, dass die Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure, selbst in kleiner Menge, oft eine von der reinen Salpetersäure ganz verschiedene Wirkung hervorbringt: so liefert z. B. Terpentinöl bei Anwendung unreiner Säure stets Oxalsäure, während man dieselbe mit salzsäurefreier Salpetersäure nicht erhält.

Sehr sauerstoffreiche Substanzen, wie die fixen Säuren (Wein-, Citron-, Gallus-, Gerb-, China-, Aepfelsäure, etc.) und nicht flüchtige indifferente Substanzen (Holzfaser, Zucker und Gummiarten, Stärkmehl, Salicin, etc.) werden im Allgemeinen durch Salpetersäure leichter decarbonisirt als die flüchtigen Körper, die Kohlenwasserstoffe und andere, nur wenig Sauerstoff enthaltende Körper. Die Oxalsäure ist eines von den häufigsten Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf sauerstoffreiche Substanzen; Essigsäure und ihre oberen Homologen erhält man bei der Behandlung fetter Körper mit Salpetersäure. Endlich sind die Pikrinsäure und Oxypikrinsäure (§ 401) gleichfalls ziemlich häufige Producte dieser Säure.

Die meisten organischen Substanzen liefern bei der Destillation mit Salpetersäure sehr kleine Mengen Cyanwasserstoffsäure; ebenso findet man im Rückstand kleine Mengen Ammoniaksalz (salpetersaures, vierfach oxalsaures).

---

1) Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXV. 5.

Gewisse chlorgepaarte Derivate entwickeln beim Kochen mit Salpetersäure flüchtige Producte, deren Dampf die Augen stark reizt: so liefert das Naphthalinbichlorid den Körper $C\,Cl_2\,(NO_4)_2$; das Chlorpikrin $C\,Cl_3\,(NO_2)$ ist ein solches Product, welches man durch Einwirkung des Chlors auf Pikrinsäure erhält.

Wenn man die natürlich vorkommenden Pflanzenbasen mit Salpetersäure behandelt, so erhält man harzartige Producte, aus denen Aetzkali flüchtige, dem Methylamin [1]) ähnliche Basen ausscheidet.

Salpetrige Säure.

§ 2605. Die salpetrige Säure wirkt auf die Alkohol- und Säureazotide, indem sie die entsprechenden Oxyde daraus bildet; der Process erfolgt unter Entwicklung von Stickstoff. Wir haben diese Art der Einwirkung bereits kennen gelehrt (§ 2547).

Anstatt die organischen Substanzen unmittelbar mit salpetriger Säure in Berührung zu bringen, kann man dieselben in concentrirter Salpetersäure auflösen und Stickstoffoxyd in die Auflösung leiten; letzteres verwandelt sich dann in salpetrige Säure:

$$2\,N_2\,O_2 + N_2\,O_5 = 3\,N_2\,O_3.$$

Das *salpetrigsaure Silber* [2]) kann gleichfalls in vielen Fällen mit Vortheil benützt werden.

Stickstoffoxyd.

§ 2606. Dieses Gas wird wie das chlorwasserstoffsaure Gas von vielen natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffen in grosser Menge absorbirt. Cahours hat beobachtet, dass das Fenchelöl beim Einleiten von Stickstoffoxyd Krystallnadeln absetzt, welche Aehnlichkeit mit künstlichem Campher haben und $C_{15}\,H_{24}$, $2\,N_2\,O_2$ enthalten.

Mehrere organische Säuren scheinen gleichfalls Verbindungen mit Stickstoffoxyd einzugehen. Die krystallisirte Essigsäure absorbirt dasselbe und färbt sich damit blau; die Flüssigkeit gesteht in der Kälte zu blauen Krystallen, welche in Berührung mit Wasser [3]) Stickstoffoxyd entwickeln. Chiozza hat eine Säure beschrieben (§ 1182), welche die Elemente der Pelargonsäure und des Stickstoffoxyds enthält, $C_9\,H_{18}\,O_2$, $N_2\,O_2$.

---

1) Anderson, Compt. rend. de l'Acad. XXXI. 136.
2) Hofmann, Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXV. 356.
3) Reinsch, Journ. f. prakt. Chem. 396.

Ferridcyanwasserstoffsäure absorbirt Stickstoffoxyd und bildet damit Playfair's Nitroprussidsäure (§ 186).

Phosphorsäure.

§ 2607. Die wasserfreie Phosphorsäure dient zuweilen dazu, um den organischen Substanzen die Elemente des Wassers zu entziehen. Die Alkohole mit dem Radical $C_n H_{2n+1}$ werden davon in Kohlenwasserstoffe umgewandelt, welche Aldehydhydrüre (ölbildendes Gas, Amylen, Ceten) darstellen; der Laurineencampher, Münzenöl und mehrere andere ätherische Oele verhalten sich wie die Alkohole. Als Deshydratationsmittel gewährt die Phosphorsäure vor der Schwefelsäure den Vortheil, dass sie die organischen Substanzen nicht verkohlt [1]).

Die Ammoniaksalze der Säuren mit dem Radical $C_n H_{2n-1} O$ oder $C_n H_{2n-9} O$ (das essigsaure, buttersaure, benzoësaure) verlieren ihren ganzen Sauerstoffgehalt als Wasser und verwandeln sich in Cyanalkohole (§ 2542). Die entsprechenden Amide liefern dieselben Producte.

Das Phosphorsäurehydrat liefert mit den Alkoholen Aethersäuren (Aethylphosphorsäure).

Man benützt die Phosphorsäure zum Trocknen der flüchtigen Oele; allein mit gewissen derselben scheinen sich gepaarte Verbindungen bilden zu lassen (nach Soubeiran und Capitaine liefert das Bergamottöl eine Phosphobergaminsäure).

Kalium, Natrium, Zink.

§ 2608. Diese Metalle greifen die Kohlenwasserstoffe nicht an, zersetzen aber gewisse Oxyde, Chloride und Jodide. Man wendet bisweilen das Kalium oder Natrium an, die Kohlenwasserstoffe von Feuchtigkeit zu befreien, deren Entwässerung durch Chlorcalcium nur schwierig gelingt.

Die Alkohole und Aldehyde entwickeln Wasserstoffgas in Berührung mit Kalium und Natrium unter Bildung von Producten, welche das Wasser rasch zersetzt.

---

1) Die wasserfreie Phosphorsäure, welche man durch Verbrennung des Phosphors erhält, enthält oft bedeutende Quantitäten phosphoriger Säure: auch verkohlt ein solches Präparat stets theilweise die damit behandelten Substanzen.

Die Alkoholjodide werden in zugeschmolzenen Röhren von metallischem Zink rasch zersetzt. Es entstehen bei dieser Einwirkung Alkoholmetalle.

Die organischen Chloride werden weniger leicht angegriffen als die Jodide; man kann die Säurechloride (z. B. Benzoïlchlorid) über Natrium oder Kalium destilliren, ohne dass diese Metalle eine Wirkung haben.

Kalium und Zink greifen gewisse chlorgepaarte Säuren an und vertauschen das Chlor gegen Wasserstoff (§ 2485 a).

Mit Kalium oder Natrium erhitzt, erleiden die Sticksoffsubstanzen im Allgemeinen eine heftige Einwirkung unter Bildung von Cyanid.

Kali und Natron.

§ 2609. Beide werden in verschiedenen Formen angewendet: in wässriger Lösung, in alkoholischer Lösung, geschmolzen als Hydrate, oder auch mit Kalk gemengt. Kali- oder Natronkalk gewährt wegen seiner geringeren Schmelzbarkeit als Kali oder Natron für sich den Vortheil, Glas- oder Porzellangefässe, worin man arbeitet, weniger leicht anzugreifen.

Je nach der Natur der organischen Substanzen, welche man mit Aetzkali oder Natron in Berührung bringt, beobachtet man folgende Reactionen: 1) eine unmittelbare Verbindung der organischen Substanz mit dem Alkali; 2) eine doppelte Zersetzung; 3) eine Oxydation mit Wasserstoffentwicklung; 4) eine Umwandlung der organischen Substanz in eine isomere Verbindung.

α. Die Fälle von unmittelbarer Verbindung des ätzenden Alkalis mit der organischen Substanz sind ziemlich selten.

Das Isatin und seine chlor- und bromgepaarten Derivate verwandeln sich durch Auflösung in Kalilauge in Kalisalz.

Das Coumarin (§ 1635), Anemonin (§ 2274) und Benzil (§ 1566) verwandeln sich in Kalisalz durch kochende Auflösung von Kali. Die Säuren, denen diese Kalisalze entsprechen, enthalten die Elemente der ursprünglichen Substanz plus H_2O.

Laurineencampher verwandelt sich ebenso in campholsaures Kali (§ 1946), wenn man ihn bei höherer Temperatur in einer geschmolzenen Röhre mit Kalikalk behandelt.

β. Sehr häufig bewirken Kali und Natron bei ihrer Einwirkung auf organische Substanzen eine doppelte Zersetzung.

Die organischen Säuren verwandeln sich unmittelbar in Salze mit Kalium- oder Natriumradical. Einige Alkohole (wie Phenalkohol) liefern solche Verbindungen mit Kali in wässriger Auflösung; in trocknem Zustand wirkt dieses Alkali auch auf andere Alkohole und auf die Aldehyde.

Die zusammengesetzten Aether verwandeln sich durch alkoholische Kalilösung in die Kalisalze der entsprechenden Säuren und in Alkohole; ebenso verwandeln sich die Glyceride durch kochende wässrige Kalilösung in Kalisalze (*Seifen*) und Glycerin.

Die Chloride, Bromide und Jodide der Alkohole und der Säuren verwandeln sich auch durch Kali in Chlor-, Brom- und Jodkalium und in Alkohole oder die Kalisalze der Säuren (Chloräthyl liefert Chlorkalium und Aethylhydrat; Chlorbenzoïl liefert Chlorkalium und benzoësaures Kali).

Die Säureazotide (Amide) werden gewöhnlich durch kochendes Kali angegriffen unter Entwicklung von Ammoniak und Umwandlung in die Salze der entsprechenden Säuren (Benzamid liefert Ammoniak und benzoësaures Kali).

Die gechlorten und gebromten Producte, welche man durch unmittelbare Aufnahme von Chlor und Brom durch gewisse Kohlenwasserstoffe (ölbildendes Gas, Benzin) erhält, zersetzen sich durch die Einwirkung einer alkoholischen Kaliauflösung unter Bildung von Chlorkalium (vergl. § 2525, Chloraldehyde).

Die Cyanalkohole entwickeln mit kochender Kalilösung Ammoniak und verwandeln sich in Kalisalze (§ 2542).

γ. Viele Substanzen oxydiren sich durch die Einwirkung des Kali- oder Natronhydrats unter Entwicklung von Wasserstoff.

In diesem Fall sind namentlich die Alkohole und Aldehyde. Wenn man Kalikalk mit absolutem Alkohol besprengt, so entsteht zuerst unter Wärmeentwicklung eine doppelte Zersetzung und das Gemenge entwickelt beim Erhitzen im Wasserbad Wasserstoff und liefert essigsaures Salz:

$$C_2H_6O + KHO = C_2H_3KO_2 + 2H_2.$$

Alkohol. Essigsaures Kali.

Eine ähnliche Reaction beobachtet man beim Essigsäurealdehyd.

$$C_2H_4O + KHO = C_2H_3KO_2 + H_2.$$

Aldehyd. Essigsaures Kali.

Wenn man die Salze, welche durch diese Processe gebildet werden, auf eine Temperatur erhitzt, welche bedeutend über jener steht, bei welcher sie entstehen, so beobachtet man die Bildung von secundären Producten: so kann sich das essigsaure Kali in kohlensaures Kali und Methylhydrür verwandeln; das ameisensaure Kali kann oxalsaures Kali und Wasserstoff liefern, das oxalsaure Kali kann kohlensaures und Wasserstoff liefern, etc.

Die zusammengesetzten Aether liefern gleichfalls Oxydationsproducte, wenn man sie, statt sie mit alkoholischer Kalilösung zu behandeln, mit Kalikalk erhitzt [1]; sie entwickeln dann Wasserstoff und können zweierlei Producte liefern, die einen von der Säure, die andern von dem Alkohol abstammend, dem die Aether entsprechen, wie wenn das Kali die Säure und den Alkohol einzeln oxydirte. So liefert das oxalsaure Aethyl essigsaures Salz (vom Alkohol abstammend) und kohlensaures Salz (von der Oxalsäure abstammend).

Wie die meisten Oxydationsmittel, zersetzt das Kali oft die organischen Substanzen und entzieht ihnen dann den zur Bildung von Kohlensäure nöthigen Kohlenstoff und Sauerstoff. Eine sehr hohe Temperatur begünstigt diese Verbrennung. Sehr sauerstoffreiche Substanzen, die nicht flüchtigen Säuren und indifferenten Stoffe (Zucker, Stärkemehl, Gummi) werden von schmelzendem Kali leicht angegriffen und liefern meistens kohlensaures und oxalsaures Salz nebst Wasserstoffgas.

Bei dieser Oxydation entwickeln die Stickstoffsubstanzen (Indigo, Cafeïn, Chinin) Ammoniak und andere flüchtige Basen, wie Methylamin, Anilin, Chinoleïn, etc. Mit Kali bei dunkler Rothglühhitze geschmolzen, liefern alle organischen Stickstoffsubstanzen Cyankalium.

Die Schwefelverbindungen liefern unter denselben Umständen Sulfid, schwefelsaures oder schwefligsaures Salz.

ð. Gewisse Körper erleiden bei Berührung mit Aetzkali isomere Abänderungen: wenn man rohes (blausäurehaltiges) Bittermandelöl mit alkoholischer Kalilösung in Berührung lässt, so verwandelt sich das Oel in Benzoïn, dessen procentige Zusammensetzung die nämliche ist. Allein das Atom des Benzoïn ist $C_{14}H_{12}O_2$, die des Oels dagegen C_7H_6O.

---

1) Dumas und Stas, Ann. de Chim. et de Phys. LXXIII. 151.

Kalk und Baryt.

§ 2610. Beide Erden sind in ihrer Wirkungsweise sehr ähnlich und werden entweder trocken oder in wässriger Lösung angewendet. Zuweilen ersetzen sie mit Vortheil das Kalihydrat.

In trocknem Zustand hat man sie namentlich zur Decarbonisation der flüchtigen Säuren und Umwandlung derselben in indifferente Stoffe benützt. Der Baryt liefert in dieser Beziehung die bestimmtesten Reactionen; allein da er sehr lebhaft und oft auf sehr stürmische Weise wirkt, so mengt man ihn besser mit Kalk oder feinem Sand. Zuweilen fängt das Gemenge von Baryt und organischer Substanz bei einer gewissen Temperatur Feuer: dieser Fall kommt namentlich bei nitrirten Körpern vor.

Die flüchtigen organischen Säuren mit 2 oder 3 Atomen Sauerstoff erleiden bei der Destillation mit Kalk oder Baryt eine sehr bestimmte Metamorphose, es entsteht kohlensaures Salz, sowie ein flüchtiges Oel, welches Kohlenstoff und Wasserstoff enthält (Benzin, Cumen, Cinnamen), oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (Phenylhydrat, phenylsaures Methyl) oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff (Anilin). So hat man:

$$C_7 H_6 O_2 = CO_2 + C_6 H_6$$
Benzoësäure. Benzin.

$$C_{10} H_{12} O_2 = CO_2 + C_9 H_{12}$$
Cuminsäure. Cumen.

$$C_7 H_6 O_3 = CO_2 + C_6 H_6 O$$
Salicylsäure. Phenylhydrat.

$$C_8 H_8 O_3 = CO_2 + C_7 H_8 O$$
Anissäure. Phenylsaures Methyl oder Anisöl.

$$C_7 H_7 NO_2 = CO_2 + C_6 H_7 N$$
Anthranilsäure. Anilin.

Substanzen, welche viel Sauerstoff enthalten (Zucker, Stärkemehl, Gummi) liefern gleichfalls mit Kalk oder Baryt flüchtige Oele (Aceton, Metaceton); allein der Process ist sehr verwickelt.

Viele Stickstoffsubstanzen entwickeln bei Behandlung mit Aetzbaryt Ammoniak.

Der Kalk dient in der organischen Analyse zur Bestimmung des Chlors; alle gechlorten Substanzen, welche man in Gegenwart von Kalk zum Rothglühen erhitzt, liefern Chlorcalcium.

Blei-, Quecksilber- und Silberoxyd.

§ 2611. Frisch gefälltes Bleioxyd und das rothe Quecksilberoxyd lassen sich zur Entziehung von Schwefel bei gewissen Substanzen benützen.

Wenn man eine alkoholische Auflösung von Diphenyl-Sulfocarbamid (Sulfocarbanilid) mit Quecksilberoxyd behandelt, so wird sämmtlicher Schwefel dieser Substanz durch Sauerstoff ersetzt und man erhält Diphenyl-Carbamid (Carbanilid):

$$C_{13}H_{12}N_2S + Hg_2O = C_{13}H_{12}N_2O + Hg_2S$$

Diphenyl-Sulfocarbamid. Diphenyl-Carbamid.

Senföl liefert, mit Bleioxydhydrat digerirt, Sinapolin:

$$2\,C_4H_5NS + H_2O = C_7H_{12}N_2O + CS_2$$

Senföl. Sinapolin.

(Der Schwefelkohlenstoff, welcher bei diesem Process ausgeschieden wird, liefert mit Bleioxyd Sulfid und Carbonat.)

Das Thiosinamin zersetzt sich, mit Quecksilberoxyd zusammengerieben, in Sinamin und Schwefelwasserstoff, der alsdann auf das Metalloxyd wirkt:

$$C_4H_8N_2S = C_4H_6N_2 + H_2S$$

Thiosinamin. Sinamin.

Silberoxyd verhält sich zu den Schwefelverbindungen wie Quecksilberoxyd; es greift gleichfalls mit Energie die organischen Chloride an, welche es durch doppelte Zersetzung in Oxyde umwandelt.

Blei- und Manganhyperoxyd.

§ 2611a. Die sauerstoffreichen organischen Substanzen (Wein-, Citron-, Schleim-, Gallussäure, Zucker, Glucose, Salicin) werden schnell angegriffen, wenn man sie in wässriger Auflösung mit braunem Bleihyperoxyd kocht: Kohlensäure und Ameisensäure sind die gewöhnlichen Producte dieses Processes.

Sauerstoffarme, ohne Zersetzung flüchtige Substanzen entgehen im Allgemeinen der Wirkung des Bleihyperoxyds: Benzoë- und Salicylsäure werden davon nicht verändert.

Die Stickstoffverbindungen widerstehen diesem Oxydationsmittel weniger: Harnsäure, Alloxan, Hippursäure, etc. werden davon oxydirt und unter Kohlensäureentwicklung in einfachere Verbindungen umgewandelt.

Die Einwirkung des Blei- und Manganhyperoxyds ist weit kräftiger, wenn man sie mit Zusatz von Schwefelsäure anwendet; viele Substanzen liefern dann bei der Destillation Ameisensäure.

Chlorcalcium.

§ 2612. Man benützt dasselbe gewöhnlich zum Trocknen von Flüssigkeiten und Gasen; hierzu wird es am besten geschmolzen und in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt. Da es schon bei Siedhitze einen Theil des absorbirten Wassers wieder abgiebt, so muss man sich hüten, die Substanzen darüber abzudestilliren, zu deren Entwässerung es gedient hat.

Mehrere flüchtige Flüssigkeiten, wie Alkohol, Holzgeist, haben die Eigenschaft, das Chlorcalcium aufzulösen. Gewisse Kohlenwasserstoffe (nach meinen Beobachtungen das Camillenöl) bilden mit Chlorcalcium krystallinische Verbindungen.

Chlorzink.

§ 2613. Das Chlorzink kann zuweilen die Schwefelsäure und besonders die wasserfreie Phosphorsäure vertreten, wenn es sich darum handelt, den organischen Substanzen Wasser zu entziehen.

Die Alkohole werden davon in Kohlenwasserstoffe (Aldehydhydrüre) umgewandelt. Der Laurineencampher verliert gleichfalls die Elemente des Wassers und verwandelt sich dabei in Cymen (Camphogen).

Eisen- und Zinnsalze.

§ 2614. Die Salze des Eisenoxyduls und Zinnoxyduls verhalten sich bisweilen wie Reductionsmittel wie Schwefelwasserstoff und schweflige Säure.

Die nitrogepaarten Derivate liefern dieselben Producte, wenn man sie mit metallischem Eisen und Essigsäure behandelt, wie bei Anwendung von Ammoniumsulfhydrat. So verwandelt sich das Nitrobenzin in Anilin, die Schiessbaumwolle liefert gewöhnliche Baumwolle, etc. [1]) Es entsteht dabei Eisenoxyd.

Gewöhnlich wirken Eisen- und Zinnsalze kräftiger bei Gegenwart eines Alkali, wie Kali oder Kalk.

---

1) Béchamp, Compt. rend. de l'Acad. XXXVII. 134.

Chromsäure.

§ 2615. Die Chromsäure ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel; man nimmt dafür oft ein Gemenge von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure. Die Oxydation der organischen Substanzen durch Chromsäure ist zuweilen so stürmisch, dass sie ganz verbrennen: so entzündet sich Alkohol bei Berührung mit krystallisirter Chromsäure. Wird die Einwirkung gemässigt, so verwandelt sich der Alkohol in Aldehyd und dann in Essigsäure. Alle Aldehyde lassen sich durch Chromsäure in die entsprechenden Säuren umwandeln.

Sehr sauerstoffreiche Substanzen, wie Zucker, Weinsäure, Gummiarten erzeugen Kohlensäure und Ameisensäure.

Einige Kohlenwasserstoffe säuern sich gleichfalls durch die Wirkung der Chromsäure. Stilben $C_{14}H_{12}$ wird davon in Bittermandelöl C_7H_6O verwandelt.

Fermente.

§ 2616. Die nicht flüchtigen, sehr sauerstoffreichen organischen Substanzen sind in der Regel ziemlich empfindlich gegen die Einwirkung der Fermente[1]. Wenn man diese Substanzen unter Einfluss von Wasser und entsprechender Temperatur mit einem Ferment in Berührung bringt, so verwandeln sie sich gewöhnlich in zwei oder mehrere einfachere Substanzen. So verwandelt sich Glucose entweder in Alkohol und Kohlensäure, oder in Buttersäure, Wasserstoff und Kohlensäure, oder in Milchsäure, etc. Bisweilen erleiden die organischen Substanzen in Berührung mit Fermenten eine Desoxydation, die mit der Reduction zu vergleichen ist, welcher gewisse Metalloxyde unter Einfluss des Wasserstoffs unterliegen: so verwandelt sich die Aepfelsäure $C_4H_6O_5$ in Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$, wenn man den aus Vogelbeeren dargestellten, rohen äpfelsauren Kalk mit gefaultem Käse in Berührung lässt. In den meisten Fällen jedoch wirken die Fermente als Verbrennungsmittel, indem sie die zusammengesetzten Substanzen auf einfachere Formen zurückführen und in dieser Beziehung werden sie dem Chemiker sehr werthvoll, denn die gewöhnlichen Oxydationsmittel, wie die Salpetersäure, bewirken häufig die Verbrennungen allzu stürmisch, indem sie zu dem Sauerstoff, welcher sich bereits in dem organischen Molekül vorfindet,

---

1) Man vergl. § 2444.

noch neuen hinzufügen, so dass dann die Producte in ihrer Zusammensetzung sehr entfernt von der ursprünglichen Substanz sind. Das Emulsin der Mandeln ist ein Ferment, welches die Umwandlung des Amygdalin, Salicin, etc. sehr scharf bewirkt.

Beziehungen zwischen den physischen Eigenschaften und der Zusammensetzung der organischen Substanzen.

§ 2617. *Krystallform.* — Zwei Körper sind *isomorph*, wenn sie in Formen auftreten, welche zu demselben Krystallsystem gehören und nur untergeordnete Verschiedenheiten in den Winkeln darbieten.

Man findet in der organischen Chemie vorzugsweise isomorph gewisse gepaarte Verbindungen, worin das Chlor, das Brom oder das Nitryl den Wasserstoff vertreten.

Laurent äusserte 1837 zuerst die Ansicht, dass die gechlorten, durch Substitution von einer Wasserstoffverbindung abgeleiteten Körper mit ersterer isomorph sein könnten; 1839 bestätigte er diese Ansicht durch die Entdeckung mehrerer gechlorter Naphthalinverbindungen. Ein Jahr später lehrte Laprovostaye den Isomorphism des Oxamethan und Chloroxamethan kennen.

Die gechlorten und gebromten, durch Substitution abgeleiteten Körper sind nicht immer isomorph, allein diese Anomalie scheint mit Isomerie zusammenzuhängen. In der That treten die Derivate des Naphthalin $C_{10} H_8$ unter mehreren isomeren Abänderungen auf, deren entsprechende Glieder isomorph sind. Die Derivate, welche einer ersten Reihe *a* angehören, krystallisiren sämmtlich in langen Prismen von 6 Flächen von 120°, sind weich wie Wachs, lassen sich nach allen Richtungen drehen, ohne zu zerbrechen, spalten sich parallel der Axe, sind leicht löslich in Aether und schwer löslich in Alkohol. Die, welche zu einer zweiten Reihe *b* gehören, erscheinen in dreiseitigen Prismen, deren drei Flächen fast gleich zu einander geneigt sind, nämlich von 100 bis 103°. Endlich umfasst eine dritte Reihe *c* Derivate, deren Form ein Prisma des rhombischen Systems ist und deren Winkel zwischen 112 und 113 schwanken; sie krystallisiren alle in äusserst feinen, elastischen Nadeln.

Der Isomorphism folgender Körper ist gleichfalls von Laurent[1]) constatirt worden:

---

1) Laurent, Revue scientif. IX. 23.

Nitrophenessäure	$C_6 H_3 (N O_2)_2 O$,
Nitrophenissäure	$C_6 H_2 (N O_2)_3 O$,
Chlorphenissäure	$C_6 H_3 (Cl)_3 O$,
Chlorphenussäure	$C_6 H_2 (Cl)_5 O$,
Bromphenissäure	$C_6 H_3 (Br)_3 O$,
Nitrophenissaures Kali . .	$C_6 H_2 K (N O_2)_3 O$,
,, Ammoniak	$C_6 H_2 (N H_4) (N O_2)_3 O$
Nitrophenessaures Ammoniak	$C_6 H_3 (N H_4) (N O)_2 O$.

Die Nitrobromphenessäure $C_6 H_3 (Br)(NO_2)_2 O$ dagegen ist mit den vorstehenden Körpern nicht isomorph.

Vier andere isomorphe Gruppen sind:

a. Isatin	$C_8 H_5 N O_2$
Chlorisatin	$C_8 H_4 (Cl) N O_2$
b. Phthalsäureanhydrid . .	$C_8 H_4 O_3$
Nitrophthalsäureanhydrid .	$C_8 H_3 (N O_2) O_3$
c. Nitrophthalsäure . . .	$C_8 H_5 (N O_2) O_4$
Nitrophthalsaures Ammoniak	$C_8 H_4 (N H_4) (N O_2) O_4$
d. Uebergechlorter Aether .	$C_4 Cl_{10} O$
Uebergechlorbromter Aether	$C_4 Cl_6 Br_4 O$.

Die Chlor- und Bromhydrate des Cinchonin, des gebromten, $^3/_2$ gebromten, zweifach gechlorten und zweifach gebromten Cinchonin sind isomorph (Laurent).

Das oxalsaure Aethylamin und Methylamin sind isomorph (Nickles); der äthyl- und methylsaure Baryt sind es gleichfalls. (Schabus.)

Schliesslich ist noch das Chlorid des gebromten Naphthalin und das Bichlorid des Naphthalin anzuführen (Laurent):

Chlorid des gebromten Naphthalin	$C_{10} H_7 Br, Cl_2$.
Bichlorid des Naphthalin . . .	$C_{10} H_8, 2 Cl_2$.

§ 2618. Wenn analoge Körper in verschiedenen Systemen krystallisiren, aber in sehr nahe stehenden Formen und mit ziemlich denselben Modificationen, so werden diese Körper *paramorphe*[1]) genannt.

Das Bichlorid des Naphthalin $C_{10} H_8, 2 Cl_2$, das Bichlorid des gechlorten Naphthalin $C_{10} H_7 Cl, 2 Cl_2$, das Bibromid des dreifach

---

1) Laurent hat zuerst beobachtet, dass das Bichlorid des gechlorten Naphthalin $C_{10} H_7 Cl, 2 Cl_2$, je nachdem man es aus Aether oder Alkohol anschiessen lässt, in Prismen des rhombischen oder in Prismen des monoklinischen Systems erhalten wird, aber dass *diese Formen sich sehr nahe stehen*. Pasteur hat später diese Beobachtung an andern dimorphen Körpern generalisirt.

gebromten Naphthalin C_{10} H_5 Br_3, 2 Br_2 krystallisiren, die einen in monoklinischen Prismen, die andern in Prismen des rhombischen Systems, aber diese Formen stehen sich einander äusserst nahe (Laurent).

Die neutralen weinsauren Salze des Kali, Natron und Ammoniak, die zweifach weinsauren des Kali und Ammoniak, des Kali und Natron, des Natron und Ammoniak, das zweifach weinsaure Kali und zweifach weinsaure Ammoniak können in allen Verhältnissen krystallisiren. Nichts desto weniger gehören diese weinsauren Salze zwei verschiedenen Systemen, das schiefe rectanguläre und das gerade rectanguläre Prisma; allein das schiefe Prisma ist eine begrenzte Form, die Neigung der Grundfläche zu den Seitenflächen überschreitet 2 Grade nicht (Pasteur).

Das Cyanäthyl ist paramorph mit dem cyanursauren Methyl (Nickles).

§ 2619. Wenn Körper von analoger Zusammensetzung und analogen chemischen Eigenschaften unter Formen auftreten, welche mehrere ähnliche Winkel zeigen, während andere sehr verschieden sind (diese Formen können zu einem, oder zu zwei verschiedenen Systemen gehören), so sagt man, diese Körper seien *hemimorph*.

Der ameisensaure Baryt C H Ba O_2, der propionsaure Baryt 2 C_3 H_5 Ba O_2 + Aq., und der essigsaure Baryt 2 C_2 H_3 Ba O_2 + 3 Aq. sind hemimorph. Sie haben sämmtlich zur Grundform ein Prisma, dessen Winkel die Grenzen von 80—82° oder ihre Complemente von 98—100° nicht überschreiten; aber die Scheitelwinkel sind sehr verschieden. Die Endkanten (beim ameisensauren Kali 75°, beim propionsauren 92°,25, beim essigsauren 116°,48) vergrössern sich in dem Maasse, als der Wassergehalt zunimmt. Fasst man das Ganze zusammen, so besteht die Verschiedenheit in der Krystallisation dieser 3 Salze lediglich in den Scheiteln oder Gipfeln (Nickles).

Die Weinsäure und alle einfachen, doppelten oder sauren Tartrate des Kali, Natron und Ammoniak zeigen stets dasselbe Prisma, welche Zahl von Wasseratomen sie auch enthalten mögen; allein einige dieser Prismen unterscheiden sich durch ihre Scheitelwinkel (Pasteur).

Das Glycocoll und seine Salze (Sulphat, Nitrat, Chlorhydrat, Oxalat) sind hemimorph (Nickles).

Das oxalsaure und chlorwasserstoffsaure Aethylamin sind hemimorph (Nicklès).

§ 2620. Man kann sich Körper denken, welche dieselben Atome enthalten, die in demselben Verhältniss verbunden und auf dieselbe Weise geordnet sind, d. h. Körper, welche isomer und isomorph zugleich sind, ohne jedoch identisch zu sein; Laurent nennt sie *isomeromorph*.

Es sei ein Kohlenwasserstoff

$$C_{10}\ H_4\ H_2\ H_2.$$

Nehmen wir an, er verliere bei der Behandlung mit Chlor H_2 und nehme Cl_2 auf, und die neue Verbindung sei analog der ursprünglichen; seine Formel wird sein:

$$C_{10}\ H_4\ H_2\ Cl_2.$$

Nehmen wir weiter an, man behandle die neue Verbindung mit Brom und sie vertausche H_2 gegen Br_2, so wäre die Formel des Products:

$$C_{10}\ H_4\ Br_2\ Cl_2\ \ldots\ldots\ (a)$$

Nehmen wir endlich an, man behandle den Kohlenwasserstoff zuerst mit Brom und er vertausche H_2 gegen Br_2, dann mit Chlor und er vertausche H_2 gegen Cl_2, so wird die Formel der letzteren Verbindung nothwendig sein:

$$C_{10}\ H_4\ Cl_2\ Br_2\ \ldots\ldots\ (b)$$

Es geht daraus hervor, dass man zwei verschiedene isomere Körper a und b erhalten wird, und da Chlor und Brom beim Vertreten des Wasserstoffs die Anordnung der andern Atome nicht zerstört haben, dass die beiden Körper a und b im Uebrigen isomorph sind. Sie sind demnach isomeromorph.

Laurent führt als Beispiel an: den Körper $C_{10}\ H_4\ Br_2\ Cl_2$, erhalten mittelst Brom und zweifach gechlortes Naphthalin $C_{10}\ H_6\ Cl_2$ und den Körper $C_{10}\ H_4\ Cl_2\ Br_2$, erhalten mittelst Chlor und zweifach gebromtes Naphthalin $C_{10}\ H_6\ Br_2$; beide krystallisiren in triklinischen Prismen, allein es sind kleine Verschiedenheiten in den Winkeln da. Die Krystalle des ersteren Körpers sind abgeplattet und haben beide entgegengesetzte Kanten abgestumpft, die Krystalle des zweiten sind verlängert, und keiner zeigt secundäre Flächen.

Es sind ferner isomorph: Der Körper $C_{10}\ H_4\ Br\ Cl_3$ aus Brom und dreifach gechlortem Naphthalin $C_{10}\ H_5\ Cl_3$ und der Körper $C_{10}\ H_4\ Cl_3\ Br$ aus Chlor und gebromtem Naphthalin $C_{10}\ H_7\ Br$; das zwei-

fach chlorwasserstoffsaure zweifach gebromte Cinchonin und das zweifach bromwasserstoffsaure zweifach gechlorte Cinchonin.

§ 2621. *Schmelzpunkt.* — Wenn man zwei homologe Verbindungen mit einander vergleicht, so findet man im Allgemeinen, dass diejenige, welche das höhere Atomgewicht hat, auch bei höherer Temperatur schmelze. Diese Regel gilt allgemein für die fetten Säuren mit dem Radical $C_n H_{2n-1} O$.

Bei gewissen chlor- oder bromgepaarten Verbindungen, welche dieselbe Krystallform haben, erhöhen sich die Schmelzpunkte mit dem Verhältniss des Chlors oder Broms, welches sie enthalten.

Vergleicht man die Schmelzpunkte der gechlorten und gebromten Derivate des Naphthalin $C_{10} H_8$, so bemerkt man im ersten Augenblick nichts Regelmässiges. Schwachgechlorte Körper sind bald schwerer, bald leichter schmelzbar, als stark gechlorte; aber es verhält sich ganz anders, wenn man die Körper vergleicht, welche dieselbe Krystallform haben. So hat man nach Laurent:

Reihe a.		Reihe b.		Reihe c.	
$C_{10} H_6 Cl_2$	flüssig	$C_{10} H_6 Cl_2$	50°	$C_{10} H_4 Cl_4$	. . 125°
$C_{10} H_5 Cl_3$	75°	$C_{10} H_6 Br_2$	59°	$C_{10} H_4 Br_2 Cl_2$	166°
$C_{10} H_5 Br Cl_2$	80°	$C_{10} H_5 Cl_3$	79	$C_{10} H_3 Br Cl_4$	165° bis 16[illegible]°
$C_{10} H_4 Cl_4$	106°	$C_{10} Cl_8$	. . 172		
$C_{10} H_4 Br Cl_3$	110°				
$C_{10} H_2 Cl_6$	143°				

Die Verbindungen der vorstehenden Körper mit Chlor (Naphthalinchloride) zeigen keine Regelmässigkeit in ihrem Schmelzpunkt; was aber merkwürdig ist, das ist, dass eine grosse Zahl davon bald bei einer, bald bei der andern Temperatur gestehen und dann in zwei verschiedenen Krystallformen auftreten.

§ 2622. *Siedepunkt.* — Bei Vergleichung der Siedepunkte einer grossen Zahl organischer Substanzen hat Hermann Kopp[1]) mehrere merkwürdige Beziehungen gefunden, welche sich folgendermassen formuliren lassen:

1) Der Siedepunkt eines *Alkohols* $C_n H_{2n+2} O$, homolog dem gewöhnlichen Alkohol und verschieden davon durch n $C H_2$, ist n mal 19 Grade niedriger oder höher als der Siedepunkt dieses Alkohols.

2) Der Siedepunkt einer *Säure* $C_n H_{2n} O_2$ ist 40 Grade höher

---

1) H. Kopp, Ann. der Chem. u. Pharm., XL. I, 79, 169. — Ebenda, XCVI, 1.

als der Siedepunkt des entsprechenden Alkohol $C_n H_{2n+2} O$ (welcher diese Säure durch Oxydation liefert).

3) Der Siedepunkt eines *zusammengesetzten Aethers* $C_n H_{2n} O_2$ ist 82 Grade tiefer als der Siedepunkt der isomeren Säure $C_n H_{2n} O_2$.

Geht man vom Siedepunkt des absoluten Alkohol = 78° aus, so führen diese drei Sätze zu den theoretischen Siedepunkten, welche in nachstehender Tafel angegeben sind:

Alkohole.	Theoret. Siedepunkt.	Säuren.	Theoret. Siedepunkt.	Zusammengesetzte Aether.	Theoret. Siedepunkt.
$C H_4 O$	59°	$C H_2 O_2$	99°	,,	,,
$C_2 H_6 O$	78°	$C_2 H_4 O_2$	118	$C_2 H_4 O_2$	36°
$C_3 H_8 O$	97°	$C_3 H_6 O_2$	137	$C_3 H_6 O_2$	55
$C_4 H_{10} O$	116°	$C_4 H_8 O_2$	156	$C_4 H_8 O_2$	74
$C_5 H_{12} O$	135°	$C_5 H_{10} O_2$	175	$C_5 H_{10} O_2$	93
$C_6 H_{14} O$	154°	$C_6 H_{12} O_2$	194	$C_6 H_{12} O_2$	112
$C_7 H_{16} O$	173°	$C_7 H_{14} O_2$	213	$C_7 H_{14} O_2$	131
$C_8 H_{18} O$	192°	$C_8 H_{16} O_2$	232	$C_8 H_{16} O_2$	150
$C_9 H_{20} O$	211°	$C_9 H_{18} O_2$	251	$C_9 H_{18} O_2$	169
$C_{10} H_{22} O$	230°	$C_{10} H_{20} O_2$	270	$C_{10} H_{20} O_2$	188
$C_{11} H_{24} O$	249°	$C_{11} H_{22} O_2$	289	$C_{11} H_{22} O_2$	207
$C_{12} H_{26} O$	268°	$C_{12} H_{24} O_2$	308	$C_{12} H_{24} O_2$	226
$C_{13} H_{28} O$	287°	$C_{13} H_{26} O_2$	327	$C_{13} H_{26} O_2$	245
$C_{14} H_{30} O$	306°	$C_{14} H_{28} O_2$	346	$C_{14} H_{28} O_2$	264
$C_{15} H_{32} O$	325°	$C_{15} H_{30} O_2$	365	$C_{15} H_{30} O_2$	283
$C_{16} H_{34} O$	344°	$C_{16} H_{32} O_2$	384	$C_{16} H_{32} O_2$	302

Um den Grad der Genauigkeit der drei Sätze von Kopp beurtheilen zu können, wollen wir diese theoretischen Siedepunkte mit einigen experimentell bestimmten Siedepunkten zusammenstellen; man wird sehen, dass die Differenzen zwischen Theorie und Erfahrung weniger verschieden sind als die, welche sich oft bei den über dieselben Körper gemachten Bestimmungen zeigen.

Alkohole.		Theoret. Siedepunkt.	Experimentelle Siedepunkte.	
Methylhydrat	$C H_4 O$	59°	60° bei 744mm	Kane.
			61° ,, 754	Delffs.
			64,9 ,, 754	H. Kopp.
			65,0 ,, 752	H. Kopp.
Tritylhydrat	$C_3 H_8 O$	97°	66°,5 ,, 761mm	Dumas u. Peligot.
			96° ,, ?	Chancel.
Tetrylhydrat	$C_4 H_{10} O$	116°	109° ,, ?	Wurtz.
Amylhydrat	$C_5 H_{12} O$	135°	130°,4 ,, 742mm	H. Kopp.
			132 ,, 760	Cahours.
			132 ,, 766	Delffs.

		Theoret. Siedepunkt.	Experimentelle Siedepunkte.	
Alkohole.				
Cetylhydrat	$C_{16}H_{34}O$	344°	360	Favre u. Silbermann.
Säuren.				
Ameisensäure	$C\ H_2\ O_2$	99°	98°,5 bei 753mm	Liebig.
			105,4 ,, 764	H. Kopp.
Essigsäure	$C_2\ H_4\ O_2$	118°	116°,9 ,, 750mm	H. Kopp.
			116 ,, 754	Delffs.
Propionsäure	$C_3\ H_6\ O_2$	137°	141°,6 ,, 754mm	H. Kopp.
			141 ?	Limpricht u. V. Uslar.
Buttersäure	$C_4\ H_8\ O_2$	156°	156° ,, 733mm	H. Kopp.
			163 ,, 751	J. Pierre.
Baldriansäure	$C_5\ H_{10}\ O_2$	175°	174°,5 ,, 762mm	Delffs.
			175,8 ,, 746,5	H. Kopp.
Capronsäure	$C_6\ H_{12}\ O_2$	194°	198° ?	Brazier u. Gossleth.
Caprylsäure	$C_8\ H_{16}\ O_2$	232°	236° ?	Fehling.
Pelargonsäure	$C_9\ H_{18}\ O_2$	251°	260° ?	Cahours.
Zusammengesetzte Aether.				
Ameisensaures Methyl	$C_2\ H_4\ O_2$	36°	32°,7 ,, 741mm	H. Kopp.
			22,9 ,, 752	Andrews.
Essigsaures Methyl	$C_3\ H_6\ O_2$	55°	55° ,, 762mm	Andrews.
			55,7 ,, 757	H. Kopp.
			59,5 ,, 761	J. Pierre.
Ameisensaures Methyl	$C_3\ H_6\ O_2$	55°	52°,9 ,, 752mm	J. Pierre.
			53 ,, 736	Delffs.
			54,7 ,, 754	H. Kopp.
Essigsaures Aethyl	$C_4\ H_8\ O_2$	74°	73°,7 ,, 745mm	H. Kopp.
			74,1 ,, 766	J. Pierre.
Buttersaures Methyl	$C_5\ H_{10}\ O_2$	93°	93° ,, 744	Delffs.
			95,1 ,, 742	H. Kopp.
			102,1 ,, 744	J. Pierre.
Essigsaures Trityl	$C_5\ H_{10}\ O_2$	93°	90° ungefähr	Berthelot.
Propionsaures Aethyl	$C_5\ H_{10}\ O_2$	93°	95°,8 ,, 98	H. Kopp.
Baldriansaures Methyl	$C_6\ H_{12}\ O_2$	112°	114° ,, 115 756mm	H. Kopp.
Buttersaures Aethyl	$C_6\ H_{12}\ O_2$	112°	114°,6 ,, 756mm	H. Kopp.
			119° ,, 747	J. Pierre.
Ameisensaures Amyl	$C_6\ H_{12}\ O_2$	112°	114° ,, 771mm	Delffs.
			116 ungefähr	H. Kopp.
Essigsaures Tetryl	$C_6\ H_{12}\ O_2$	112°	114° ,, 735mm	Wurtz.
Baldriansaures Aethyl	$C_7\ H_{14}\ O_2$	131°	131°,3 ,, 771mm	Delffs.
			133,2 ,, 754	H. Kopp.
Essigsaures Amyl	$C_7\ H_{14}\ O_2$	131°	133° ,, 760mm	Delffs.
			133,8 ,, 749	H. Kopp.
			137,6 ,, 746	H. Kopp.
Baldriansaures Amyl	$C_{10}H_{20}\ O_2$	188°	187°,8—188°,3 733mm	H. Kopp.

Man sieht, dass die isomeren Aether denselben Siedepunkt haben. Wenn die drei Sätze H. Kopp's genau sind, so folgt daraus auch der Schluss, dass der Siedepunkt eines Methyläthers $C_n H_{2n-1}$ ($C H_3$) O_2 um 63°, der eines Aethyläthers $C_n H_{2n-1}$ ($C_2 H_5$) O_2 um 44° niedriger, der eines Amyläthers $C_n H_{2n-5}$ ($C_5 H_{11}$) O_2 um 13° höher steht als der Siedepunkt der entsprechenden Säure $C_n H_{2n} O_2$.

Die neuesten Beobachtungen von Williamson über die Bildungsweise des Aethyloxyds führen dazu, dasselbe als Aethyläther $C H_5$ ($C_2 H_5$) O des Alkohols $C_2 H_6 O$, als Säure betrachtet, anzusehen. Auch stimmt der Siedepunkt des Aethyloxyds mit dieser Anschauungsweise überein, denn er steht 44° unter dem Siedepunkt des Alkohols = 78°. Es hat das

		Theoret. Siedepunkt.	Experimentellen Siedepunkt		
Aethyloxyd	$C_4 H_{10} O$	34°	34°	bei 745mm	Dumas u. Boullay.
			34,2	„ 742	H. Kopp.
			35	„ 766	Delffs.
			35,7	„ 760	Gay-Lussac.
			35,5	„ 756	J. Pierre.

§ 2623. Die von H. Kopp beobachteten einfachen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem Siedepunkt beschränken sich nicht auf die Alkohole, die Säuren und die entsprechenden Aether: sie bestätigen sich im Allgemeinen bei den homologen Körpern und man kann sagen, dass die Differenz des Siedepunktes stets proportional der Differenz der Zusammensetzung n $C H_2$ für den Körper derselben Reihe ist. Gewöhnlich beträgt diese Differenz des Siedepunktes n 19 Grade [1]).

Vergleicht man indessen [2]) die unter mittlerem Luftdruck gefun-

1) Nach Chancel differiren die Siedepunkte der homologen Körper nicht um n 19°, wie Kopp annimmt; denn bei Anwendung dieses Gesetzes findet man, dass die beobachteten Punkte gewöhnlich unter den berechneten stehen; diese Thatsache wird insbesondere bei den Körpern recht evident, welche erst bei sehr hoher Temperatur zum Sieden kommen. Chancel ist der Ansicht, dass die Siedepunkte der homologen Körper einer abnehmenden Progression folgen: so würde sich der Siedepunkt eines Gliedes n + 1 in einer Reihe folgendermassen ausdrücken lassen:

$$c + (n \,.\, 19) - 0{,}5\; n_2,$$

wenn c die constante Grösse (Siedepunkt des ersten Gliedes) wäre.

(Privatmittheilung.)

2) Dalton's Gesetz.

denen Siedepunkte, so findet man nicht für alle homologen Reihen dieselbe Differenz; dieselbe ist bald grösser, bald kleiner als n 19°.

So liefern die einfachen, dem Aethyloxyd homologen Aether eine höhere Zahl (wenigstens für die unteren Glieder, welche allein mit Genauigkeit bestimmt sind); dasselbe ist der Fall mit den Kohlenwasserstoffen $C_n H_{n-6}$, welche dem Benzin homolog sind (Toluen, Xylen, Cumen, Cymen), und eine Zahl gleich n 22°, 5 liefern. Im Gegentheil liefern die der Essigsäure homologen, wasserfreien Säuren, die oxalsauren, borsauren, schwefelcyanwasserstoffsauren Aether eine kleinere Zahl als n 19°, etc.

Vielleicht findet sich der Schlüssel zu diesen Abweichungen, wenn man die Siedepunkte für andere Stärken des Druckes als den mittleren Druck der Atmosphäre bestimmt. In der That lässt sich nicht annehmen, dass zwei Substanzen stets dieselbe Differenz des Siedepunktes zeigen, welcher auch der Druck sein mag; denn nehmen wir an, die Siedepunkte zweier Flüssigkeiten seien E und E^1 für den mittleren, e und e_1 für einen andern Druck; wenn man hätte

$$E - E_1 = e - e_1,$$

so würde man folgerichtig ableiten

$$E - e = E_1 - e_1,$$

d. h. der Siedepunkt der beiden Flüssigkeiten würde für eine gleiche Veränderung des Druckes genau in derselben Zahl steigen oder fallen, was gegen die Erfahrung ist. Es lässt sich daher vermuthen, dass die oben erwähnten homologen Substanzen, welche die Differenz des Siedepunktes n 19° bei mittlerem Atmosphärendruck nicht zeigen, der allgemeinen Regel folgen würden, wenn man ihren Siedepunkt unter einem andern Druck bestimmen würde.

§ 2624. Man hat auf allgemeine Weise den Einfluss zu bestimmen gesucht[1]), welchen jedes Atom Kohlenstoff und Wasserstoff auf den Siedepunkt einer Verbindung haben kann, in welcher es enthalten ist, allein man ist noch zu keinem genügenden Resultat gekommen. Nach meinen Beobachtungen, welche ich ausschliesslich mit einigen Kohlenwasserstoffen angestellt habe, erhöht jedes Atom Koh-

---

1) Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys., [3] XIV, 107. — Schröder, Poggend. Ann., LXII, 184 u. 337. — Löwig, Poggend. Ann. LXVI, 290. — H. Kopp, Ann. der Chem. u. Pharm. XCVI, 330.

lenstoff C den Siedepunkt eines solchen Körpers um 35°, jedes Doppelatom Wasserstoff H_2 erniedrigt ihn dagegen um 15, was für eine Differenz von n C H_2, wie sie zwischen den homologen Körpern vorkommt, im Siedepunkt eine Differenz von n (35 — 15°) d. h. von n 20° ergiebt, eine Zahl, welche der von Kopp (n 19°) für die homologen Reihen (§ 2622) angenommenen ziemlich nahe kommt. Schröder und Löwig haben andere Zahlen gefunden[1], gegründet auf die Vergleichung von Substanzen aller Art und meistens ohne Analogie. In neuerer Zeit wurde Kopp durch Vergleichung analoger chemischer Substanzen veranlasst, + 29° für C und — 10° für H_2 anzunehmen, was für n C H_2 n (29 — 10°) oder n 19° ergiebt, vorausgesetzt, dass man stets vom Siedepunkt eines dem ähnlichen Körpers ausgeht, welchen man betrachtet. Kopp findet seine Annahme bestätigt bei den den Alkoholen analogen Substanzen, bei den Säuren und den zusammengesetzten Aethern, welche zu den oben erwähnten homologen Reihen gehören. So muss Phenylhydrat $C_6 H_6 O$, welches sich vom Alkohol durch C_4 unterscheidet, bei 78 + 4. 29° = 194° sieden; die Erfahrung hat 184 bis 188° ergeben. Die Angelicasäure $C_5 H_8 O_2$, welche sich von der Buttersäure durch C unterscheidet, muss bei 156° + 29° = 185° sieden; die Erfahrung ergab 190°, etc.

Es ist zu bemerken, dass ich bei Aufstellung meines Gesetzes der Siedepunkte keineswegs behauptet habe, es auf alle Körper ohne Unterschied anzuwenden: es sollte lediglich als Mittel dienen, zur Bestimmung des Atomgewichtes der Kohlenwasserstoffe mitzuwirken für den Fall, wo es dazu an den hinreichenden chemischen Thatsachen fehlt. Ferner sehe ich nicht, dass Kopp's Aufstellung mein Gesetz mit grossem Vortheil ersetze; denn wenn man, wie ich vorausgesetzt habe, die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe auf den Siedepunkt des Terpentinöls = 160° bezieht und + 35° für C und — 15° für H_2 annimmt, so findet man:

		Beobachteter Siedepunkt.	Berechneter Siedepunkt.
Benzin . .	$C_6 H_6$	80 — 86°	95°
Aethyltetryl .	$C_6 H_{14}$	62	55

1) Schröder weicht in seinen Angaben ab: er giebt 31 und 28°,8 für den Kohlenstoff und 3°,10 und 7°,2 für den Wasserstoff an. Löwig nimmt 76°,8 für den Kohlenstoff und 58°,4 für den Wasserstoff an.

			Beobachteter Siedepunkt.	Berechneter Siedepunkt.
Toluen .	C_7	H_8	106 — 114	115
Aethyl-Amyl	C_7	H_{16}	88	85
Methyl-Hexyl	C_7	H_{16}	82	85
Xylen . .	C_8	H_{10}	126 — 129	135
Tetryl . .	C_8	H_{18}	106 — 108,5	105
Tetryl-Amyl	C_9	H_{20}	132	125
Cumen . .	C_9	H_{12}	148 — 151	155
Cymen .	C_{10}	H_{14}	170 — 177,5	175
Amyl . .	C_{10}	H_{22}	155 — 158	145
Naphthalin .	C_{10}	H_8	212 — 220	220

§ 2625. *Atomvolum* [1]. — Die Beziehungen zwischen der Dichtigkeit und der chemischen Zusammensetzung werden besonders evident, wenn man die Atomvolume unter einander vergleicht, d. h. die Räume, welche die Atomgewichte einnehmen.

Zur Vergleichung der Atomvolume der Flüssigkeiten ist es nöthig, sie auf Temperaturen zu beziehen, wo die Dämpfe der Flüssigkeiten dieselbe Spannung haben; da man bei den meisten Flüssigkeiten die Spannung der Dämpfe bei den verschiedenen Temperaturen nicht kennt, so muss man die Atomvolume für die Siedepunkte berechnen und vergleichen, d. h. für die Temperaturen, wo die Spannung der Dämpfe dem mittleren Atmosphärendruck das Gleichgewicht hält.

Die Bestimmung des Atomvolums einer Flüssigkeit setzt demnach, ausser der Kenntniss ihres Atomgewichtes, die ihres Siedepunktes, die ihrer Dichtigkeit, welche gewöhnlich bei niedriger Temperatur bestimmt wird, und die ihrer Ausdehnung [2], nachdem die Temperatur oder ihre Dichtigkeit bestimmt war, bis zum Siedepunkt voraus.

Mit Hilfe dieser Angaben hat Hermann Kopp das Atomvolum einer grossen Anzahl organischer Flüssigkeiten berechnet. Um die

1) H. Kopp, Ann. der Chem. u. Pharm. XLI, 79 und 169; L, 71; XCII, 1; XCVI, 153, 303. Poggend. Ann., LVI, 371; LXIII, 311; LXIX, 506. Journ. f. prakt. Chem., XXXIV, 30. — Schröder, Poggend. Ann., LII, 282. Ueber die Molecularvolume d. chem. Verbindungen, 1843.

2) Man vgl. über die Ausdehnung organischer Substanzen durch die Wärme: H. Kopp, Poggend. Ann. LXII, 1 und 223; Ann. der Chem. u. Pharm. XCIV, 257; XCV, 307. — J. Pierre, Ann. de Chim. et de Phys., [3] XV, 325; XIX, 193; XX, 336; XXXI, 118; XXXIII, 199.

bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Dichtigkeiten vergleichbar zu machen, muss man, wenn die Ausdehnungen bekannt sind, diese Dichtigkeiten auf die Temperatur 0° zurückführen, die Dichtigkeit des Wassers bei dieser Temperatur als Einheit angenommen. Es sei D_t die bei der Temperatur t° bestimmte Dichtigkeit und man hat für die Temperatur 0°:

$$D_0 = D_t \frac{V_t}{v_t},$$

wo V_t das Volum der Flüssigkeit ausdrückt und v_t das des Wassers bei der Temperatur t°, beide auf die Einheit des Volums bei 0° bezogen. Ist P das Atomgewicht einer Flüssigkeit, D_0 ihre Dichtigkeit bei 0°, V_e ihr Volum beim Siedepunkt (wenn das Volum bei 0° gleich 1 ist), so hat man als Atomvolum dieser Flüssigkeit:

$$\text{bei } 0^\circ = \frac{P}{D_0};$$

$$\text{beim Siedepunkt} = \frac{P}{D_0} . V_e .$$

Kopp bezieht alle Atomvolume auf das des Wassers H_2O bei 0° = 18; Folgendes liefert einen Auszug seiner in seiner letzten Abhandlung niedergelegten Resultate.

Namen der Verbindungen:		Atomgewicht.	Siedepunkt.	Dichtigkeit bei 0°.	Atomvolum beim Siedepunkt.
Wasser	H_2O	18	100°	1	18,8
Holzgeist	CH_4O	32	59	0,8142	42,2
Alkohol	C_2H_6O	46	78	0,8095	62,2
Amylhydrat	$C_5H_{12}O$	88	135	0,8248	124,4
Aether	$C_4H_{10}O$	74	34	0,7366	106,1
Ameisensäure	CH_2O_2	46	99	1,2227	41,8
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	118	1,0801	63,5
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	137	1,0161	85,4
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	156	0,9886	106,6
Baldriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	175	0,9555	130,3
Wasserfreie Essigsäure	$C_4H_6O_3$	102	138	1,0969	109,9
Ameisensaures Methyl	$C_2H_4O_2$	60	36	0,9984	63,4
Essigsaures Aethyl	$C_3H_6O_2$	74	55	0,9562	83,7
Ameisensaures Aethyl	$C_3H_6O_2$	74	55	0,9447	84,9
Essigsaures Aethyl	$C_4H_8O_2$	88	74	0,9105	107,4
Buttersaures Methyl	$C_5H_{10}O_2$	102	93	0,9091	127,3
Propionsaures Aethyl	$C_5H_{10}O_2$	102	93	0,9231	125,8
Baldriansaures Methyl	$C_6H_{12}O_2$	116	112	0,9015	148,7
Buttersaures Aethyl	$C_6H_{12}O_2$	116	112	0,9041	149,1

Namen der Verbindungen:		Atomgewicht.	Siedepunkt.	Dichtigkeit bei 0°.	Atomvolum beim Siedepunkt.
Essigsaures Tetryl . .	$C_6\ H_{12}\ O_2$	116	112	0,9004	149,3
Ameisensaures Amyl .	$C_6\ H_{12}\ O_2$	116	112	0,8945	150,3
Baldriansaures Aethyl .	$C_7\ H_{14}\ O_2$	130	131	0,8829	173,5
Essigsaures Amyl . .	$C_7\ H_{14}\ O_2$	130	131	0,8837	173,3
Baldriansaures Amyl .	$C_{10}\ H_{20}\ O_2$	172	188	0,8793	244,1
Phenylhydrat	$C_6\ H_6\ O$	94	194	1,0806	103,6
Toluenylhydrat . . .	$C_7\ H_8\ O$	108	213	1,0628	123,7
Benzoësäure	$C_7\ H_6\ O_2$	122	253	1,0838 bei 121°,4	126,9
Benzoësaures Methyl .	$C_8\ H_8\ O_2$	136	190	1,1026	150,3
Benzoësaures Aethyl .	$C_9\ H_{10}\ O_2$	150	209	1,0657	174,3
Benzoësaures Amyl . .	$C_{12}\ H_{16}\ O_2$	192	266	1,0039	247,7
Zimmtsaures Aethyl . .	$C_{11}\ H_{12}\ O_2$	176	260	1,0656	211,3
Salicylsaures Methyl .	$C_8\ H_8\ O_3$	152	223	1,1969	157,0
Kohlensaures Aethyl .	$C_5\ H_{10}\ O_3$	118	126	0,9998	138,4
Oxalsaures Methyl . .	$C_4\ H_6\ O_4$	118	162	1,1566 bei 50°	116,3
Oxalsaures Aethyl . .	$C_6\ H_{10}\ O_4$	146	186	1,1016	166,5
Bernsteinsaures Aethyl .	$C_8\ H_{14}\ O_4$	174	217	1,0718	200,0
Aldehyd	$C_2\ H_4\ O$	44	21	0,8009	56,9
Aceton	$C_3\ H_6\ O$	58	56	0,8144	77,3
Baldriansaures Aldehyd .	$C_5\ H_{10}\ O$	86	101	0,8224	118,9
Bittermandelöl . . .	$C_7\ H_6\ O$	106	179	1,0636	118,4
Cuminol	$C_{10}\ H_{12}\ O$	148	236	0,9832	189,3
Benzin	$C_6\ H_6$	78	80	0,8991	96,0
Cymen	$C_{10}\ H_{14}$	134	175	0,8778	183,5
Naphthalin	$C_{10}\ H_8$	128	218	0,9774 bei 79°,2	149,2
Tetryl	$C_8\ H_{18}$	114	108	0,7135	184,5

Vergleicht man die Zahlen der vorstehenden Tafel, so findet man, dass die Atomvolume der homologen Verbindungen, welche um n CH_2 verschieden sind, gleichfalls unter einander n mal eine constante Grösse, im Mittel 22 differiren. Folgendes sind einige Beispiele:

Kohlenwasserstoffe.	Atomvolume.
$C_6\ H_6$	96,0
$C_{10}\ H_{14}$	183,5

Alkohole.	
$CH_4\ O$. . . .	42,2
$C_2\ H_6\ O$ . . .	62,2
$C_5\ H_{12}\ O$ . . .	124,4

Alkohole.	Atomvolume.
$C_6 H_6 O$ . .	103,6
$C_7 H_8 O$ . .	123,7
Zusammengesetzte Aether.	
$C_2 H_4 O_2$ . .	63,4
$C_3 H_6 O_2$ . .	83,7 — 84,9
$C_4 H_8 O_2$ . .	107,4
$C_5 H_{10} O_2$ . .	127,3 — 125,8
$C_6 H_{12} O_2$ . .	148,7 — 150,2
$C_7 H_{14} O_2$ . .	173,5 — 173,3
$C_{10} H_{20} O_2$ . .	244,1
Säuren.	
$CH_2 O_2$ . . .	41,8
$C_2 H_4 O_2$ . .	63,5
$C_3 H_6 O_2$ . .	85,4
$C_4 H_8 O_2$ . .	106,6
$C_5 H_{10} O_2$ . .	130,3
Aldehyde und Acetone.	
$C_2 H_4 O$ . .	56,9
$C_3 H_6 O$ . .	77,3
$C_5 H_{10} O$ . .	119,9
$C_7 H_6 O$ . .	118,4
$C_{10} H_{12} O$ . .	189,2

Eine andere Thatsache, welche aus den Bestimmungen von Kopp hervorgeht, ist, dass die *isomeren* Flüssigkeiten (wenigstens diejenigen, welche man von demselben Typus ableiten kann) bei ihren Siedepunkten dieselben Atomvolume, folglich auch dieselben Dichtigkeiten haben, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		Atomvolume.
$C_2 H_4 O_2$	Essigsäure	63,5
	Ameisensaures Methyl . . .	63,4
$C_3 H_6 O_2$	Propionsäure	85,4
	Ameisensaures Aethyl . . .	84,9
	Essigsaures Methyl	83,7
$C_4 H_8 O_2$	Buttersäure	106,6
	Essigsaures Aethyl	107,4
$C_5 H_{10} O_2$	Baldriansäure	130,3
	Buttersaures Methyl . . .	127,3
	Propionsaures Aethyl . . .	125,8
$C_6 H_{12} O_2$	Baldriansaures Methyl . . .	148,7
	Buttersaures Aethyl	149,1
	Essigsaures Tetryl	149,3
	Ameisensaures Amyl . . .	150,2

Die Vertretung des Wasserstoffes H_2 durch sein Aequivalent O

scheint nicht minder das Atomvolum auf bemerkbare Weise zu ändern, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

		Atomvolume.
$C H_4 O$,	Weingeist	42,2
$C H_2 O_2$,	Ameisensäure	41,8
$C_2 H_6 O$,	Alkohol	62,2
$C_2 H_4 O_2$,	Essigsäure	63,5
$C_2 H_4 O_2$,	ameisensaures Methyl . . .	63,4
$C_4 H_{10} O$,	Aether	106,1
$C_4 H_8 O_2$,	Buttersäure	107,4
$C_4 H_8 O_2$,	essigsaures Aethyl	107,4
$C_4 H_6 O_3$,	wasserfreie Essigsäure . . .	109,9
$C_5 H_{12} O$,	Amylhydrat	124,4
$C_5 H_{10} O_2$,	Baldriansäure	130,3
$C_5 H_{10} O_2$,	buttersaures Methyl	127,3
$C_5 H_{10} O_2$,	propionsaures Aethyl . . .	125,8
$C_7 H_8 O$,	Toluenylhydrat	123,7
$C_7 H_6 O_2$,	Benzoësäure	126,9
$C_{10} H_{14}$,	Cymen	183,5
$C_{10} H_{12} O$,	Cuminol	189,2

Kopp wurde gleichfalls zu der Annahme geleitet, dass sich das Atomvolum ziemlich gleichbleibt, wenn in einem Körper 1 Atom C durch 2 Atome H_2 ersetzt wird:

		Atomvolume.
$C_7 H_6 O_2$,	Benzoësäure	126,9
$C_5 H_{10} O_2$,	Baldriansäure	130,3
$C_5 H_{10} O_2$,	buttersaures Methyl	127,3
$C_5 H_{10} O_2$,	propionsaures Aethyl . . .	125,8
$C_8 H_8 O_2$,	benzoësaures Methyl	150,3
$C_6 H_{12} O_2$,	baldriansaures Methyl . . .	148,7
$C_6 H_{12} O_2$,	buttersaures Aethyl	149,1
$C_6 H_{12} O_2$,	essigsaures Tetryl	149,3
$C_6 H_{12} O_2$,	ameisensaures Amyl	150,3
$C_9 H_{10} O_2$,	benzoësaures Aethyl	174,2
$C_7 H_{14} O_2$,	baldriansaures Aethyl . . .	173,5
$C_7 H_{14} O_2$,	essigsaures Amyl	173,3
$C_{12} H_{16} O_2$,	benzoësaures Amyl	247,1
$C_{10} H_{20} O_2$,	baldriansaures Amyl	244,1
$C_6 H_6 O$,	Phenylhydrat	103,6
$C_4 H_{10} O$,	Aethyloxyd	106,1
$C_7 H_8 O$,	Toluenylhydrat	123,7
$C_5 H_{12} O$,	Amylhydrat	124,4

		Atomvolume.
C_7H_6O,	Bittermandelöl	118,4
$C_5H_{10}O$,	Baldriansäurealdehyd . . .	119,9
$C_{10}H_{14}$,	Cymen	183,5
C_8H_{18},	Tetryl	184,5

Nachdem Kopp zu den Resultaten gelangt war, welche wir eben erörterten, suchte er einen allgemeinen Ausdruck für das Atomvolum aller organischen Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt. Er fand, dass die Erfahrung nahezu mit der Rechnung übereinstimmt, wenn man in diesen Flüssigkeiten das Atomvolum von C = 5, 5, von H = 5, 5, von O im Radical = 6, 1, von O ausser dem Radical = 3, 9 annimmt und die organischen Verbindungen auf die Formeltypen bezieht, welche wir angenommen haben.

Man hat alsdann für das Atomgewicht einer Verbindung $C_a H_b O_c O_d$ den Ausdruck

$$5,5\,a + 5,5\,b + 6,1\,c + 3,9\,d.$$

Da ein und derselbe sauerstoffhaltige Körper (z. B. ein Aldehyd) durch mehrere rationelle Formeln ausgedrückt werden kann, so finde ich, dass vorstehender Ausdruck, worin der Sauerstoff mit zwei verschiedenen Werthen figurirt, grosse Willkür bietet.

§ 2626. *Bei der Verbrennung entwickelte Hitze.* — Favre und Silbermann haben die durch die Verbrennung entwickelte Hitze bei einer grossen Zahl von organischen Substanzen untersucht, welche mehreren homologen Reihen angehören.

Die isomeren *Zweifachkohlenwasserstoffe* n CH_2 (Aldehydhydrüre, § 2581) entwickeln eine um so geringere Verbrennungswärme, je höher ihr Atomgewicht.

Die Resultate der Beobachtung sind:

Oelbildendes Gas	C_2H_4	11857cal.,8
Amylen	C_5H_{10}	11491
Paramylen	$C_{10}H_{20}$	11303
Kohlenwasserstoff, siedend bei 180° .	$C_{11}H_{22}$	11262
Ceten	$C_{16}H_{32}$	11055
Metamylen	$C_{20}H_{40}$	10928

Diese Zahlen scheinen folgendem Gesetz zu entsprechen: jedesmal, wenn die Elemente CH_2 einmal mehr in die Zusammensetzung eines solchen Kohlenwasserstoffes eintreten, vermindert sich die Verbrennung um 37,5 Wärmeeinheiten. So findet man, wenn man vom Amylen C_5H_{10} ausgeht, welches 11491 Wärmeeinheiten (Calorien)

geliefert hat, nach diesem Gesetz für den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$:

$$11491 — (537,5) = 11303^{cal.},5.$$

Die Beobachtung ergab 11303 Einheiten. Für das Ceten $C_{16}H_{32}$ erhält man durch Rechnung die Zahl 11079, während die Beobachtung 11055 ergab.

Zu bemerken ist, dass vorstehendes Gesetz nur auf flüssige Kohlenwasserstoffe anwendbar ist. Wenn man die Verbrennungswärme des Kohlenwasserstoffes C_2H_4 berechnet, so findet man die Zahl 11603,5, welche von der vom ölbildenden Gas gelieferten Zahl 11857,8 bedeutend abweicht; allein es muss sich zwischen beiden Zahlen die ganze Differenz ergeben, welche durch die latente Wärme der Gasbildung herbeigeführt wird.

Nach diesen Angaben bilden Favre und Silbermann[1]) folgende Reihe:

	Multiplen.	Einheiten.
(CH_2)	0	11678,5
	1	11640,0
	2	11603,5
	3	11565,0
	4	11528,5
	5	11491,0
	6	11453,5
	7	11415,0
	8	11378,5
	9	11340,0
	10	11303,5
	11	11266,0
	12	11228,5
	13	11191,0
	14	11153,5
	15	11116,0
	16	11078,5
	17	11041,0
	18	11003,5
	19	10966,0
	20	10928,5

u. s. w.

Die *Alkohole* $C_nH_{2n+2}O$ oder $nCH_2 + H_2O$ folgen einem andern Gesetz als die Kohlenwasserstoffe.

Die Erfahrung hat folgende Zahlen ergeben:

---

1) Favre u. Silbermann, Ann. de chim. et de phys., [3] XXXIV, 357.

Holzgeist	$C\,H_4\,O$	5307,1
Alkohol	$C_2\,H_6\,O$	7183,6
Amylhydrat	$C_5\,H_{12}\,O$	8958,6
Aethal (im flüssigen Zustande angenommen) .	$C_{16}\,H_{34}\,O$	10629,2

Wenn man diese Resultate durch eine Curve darstellt, trägt auf die Axe Abscissen gleicher Längen, um die Reihe der Zahlen 1, 2, 3 ... auszudrücken, errichtet auf jedem Theilungspunkt Ordinaten von einer Länge, welche den Verbrennungstemperaturen proportional sind und verbindet die Enden der Ordinaten, so erhält man folgende Tafel, auf welcher jeder Alkohol in Uebereinstimmung mit dem Gesetze, welches aus der Construction dieser Curve hervorgeht, seinen Platz findet:

	Multiplen.	Einheiten.	Differenzen zwischen 2 folgenden Gliedern.
$(CH_2) + H_2\,O$	0	0	
	1	5301,5	5301
	2	7184,0	1883
	3	8020,0	836
	4	8560,0	540
	5	8958,6	398
	6	9240,0	281
	7	9480,0	240
	8	9680,0	200
	9	9850,0	170
	10	10000,0	150
	11	10130,0	130
	12	10245,0	115
	13	10345,0	100
	14	10440,0	95
	15	10535,0	95
	16	10629,2	94
	17	10723,0	94
	18	10816,0	93
	19	10910,0	94
	20	11000,0	90

Die fetten Säuren der Formel $C_n\,H_{2n}\,O_2$ haben folgende Resultate ergeben:

		Einheiten.
Ameisensäure	$C\,H_2\,O_2$	2091
Essigsäure	$C_2\,H_4\,O_2$	3505
Buttersäure	$C_4\,H_8\,O_2$	5647
Baldriansäure	$C_5\,H_{10}\,O_2$	6439
Palmitinsäure	$C_{16}\,H_{32}\,O_2$	9316,5
Stearinsäure	$C_{18}\,H_{36}\,O_2$	9716,5

Diese Zahlen[1]) führen zu einer Curve, von der man nachstehende Tafel ableitet:

	Multiplen.	Einheiten.	Differenzen zwischen 2 folgenden Gliedern.
$(CH_2) + O_2$	0	0	1915
	1	1915	1590
	2	3505	1165
	3	4670	953
	4	5623	816
	5	6439	561
	6	7000	430
	7	7430	350
	8	7780	280
	9	8060	260
	10	8320	210
	11	8530	220
	12	8750	200
	13	8950	180
	14	9130	140
	15	9270	150
	16	9420	140
	17	9560	140
	18	9700	120
	19	9820	120
	20	9940	

Die isomeren *zusammengesetzten Aether* der fetten Säuren entwickeln eine stärkere Verbrennungswärme als diese Säuren; sie stehen auf verschiedenen Curven und gehören nicht alle zu derselben Reihe.

Die beobachteten Zahlen sind:

		Einheiten.
Ameisensaures Methyl	$C_2 H_4 O_2$	4197,4
Essigsaures Methyl	$C_3 H_6 O_2$	5342,0
Ameisensaures Aethyl	$C_3 H_6 O_2$	5278,8
Essigsaures Aethyl	$C_4 H_8 O_2$	6292,7
Buttersaures Methyl	$C_5 H_{10} O_2$	6798,5
Buttersaures Aethyl	$C_6 H_{12} O_2$	7090,9
Baldriansaures Methyl	$C_6 H_{12} O_2$	7375,6
Baldriansaures Aethyl	$C_7 H_{14} O_2$	7834,9
Essigsaures Amyl	$C_7 H_{14} O_2$	7971,2
Baldriansaures Amyl	$C_{10} H_{20} O_2$	8543,6
Palmitinsaures Cetyl	$C_{32} H_{64} O_2$	10342,2.

1) Man hat dabei die latente Schmelzungswärme der festen Fettsäuren berücksichtigt.

Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

*

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

*

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

*

Z.

Inhalt.

Zweite Abtheilung des III. Theiles.

Körper, die noch nicht in Reihen gebracht werden konnten.

Basen.

Indifferente Stoffe.

Vierter Theil.

Allgemeiner Theil.

Schreibweise der Formeln.

Typus Wasser.